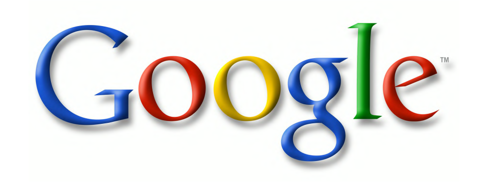
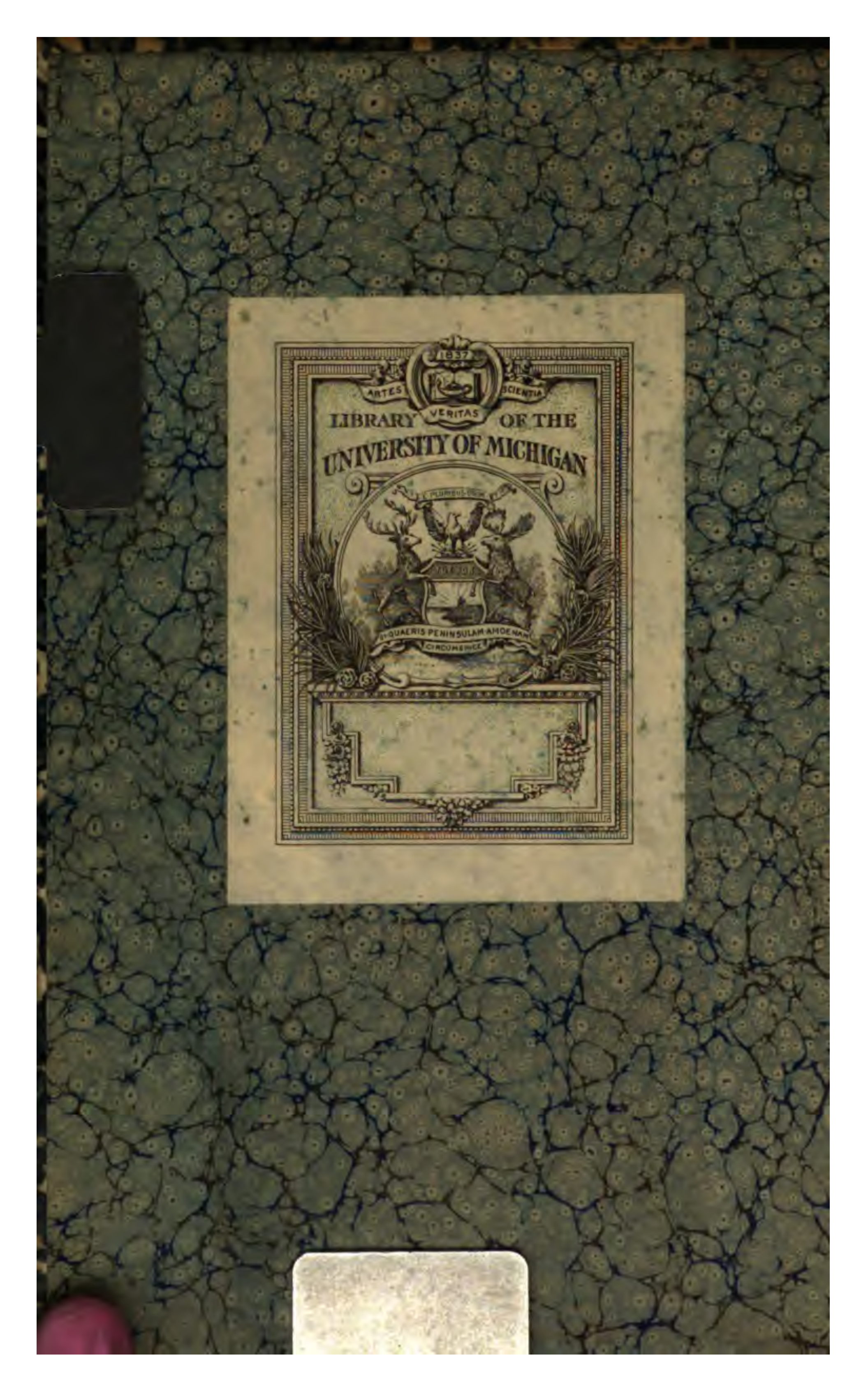



1837
ARTES
SCIENTIA
VERITAS
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
TUEBOR
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE



JOURNAL DE PHARMACIE ET DE CHIMIE.

QUATRIÈME SÉRIE.

TOME DIX-NEUVIÈME.

PARIS. — IMPRIMERIE ARNOUS DE RIVIÈRE ET Ce, RUE RACINE, 26.

JOURNAL

DE

PHARMACIE ET DE CHIMIE

PAR

MM. BUSSY, F. BOUDET, CAP,
BOUTRON-CHARLARD, FREMY, BUIGNET, GOBLEY, LÉON SOUBEIRAN,
POGGIALE ET REGNAULD,

CONTENANT

LES TRAVAUX DE LA SOCIÉTÉ DE PHARMACIE DE PARIS,

UNE REVUE MÉDICALE,

Par M. le Professeur GUBLER,

UNE REVUE DES TRAVAUX DE PHARMACIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER,

Par M. MÉHU,

ET

UNE REVUE DES TRAVAUX CHIMIQUES PUBLIÉS A L'ÉTRANGER,

PAR M. JUNGFLEISCH

CORRESPONDANTS :

GIRARDIN, à Rouen.
MORIN, à Genève.
SOBRERO, à Turin.
REDWOOD, à Londres.
MALAGUTI, à Rennes.
DE VRY, à La Haye.
CHRISTISON, à Édimbourg.

Quatrième série.

TOME DIX-NEUVIÈME.

PARIS

G. MASSON, ÉDITEUR

LIBRAIRIE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE DE PARIS.

17, place de l'École-de-Médecine.

1874

JOURNAL

DE PHARMACIE

ET DE CHIMIE.

IVe SÉRIE. — TOME XIX. — ANNÉE 1874, Ire PARTIE.

Observations et expériences pharmacologiques sur le tannate de quinine; par M. Jules Regnauld.

Plusieurs questions de pharmacologie relatives au tannate de quinine ont été soulevées, il y a une année environ, devant l'Académie de médecine et la Société de pharmacie; je me propose de les traiter aujourd'hui. Ma note est tellement tardive que je ne me suis décidé à la publier que lorsque j'ai vu le tannate de quinine demandé en assez forte proportion par quelques médecins des hôpitaux.

Avant de parler de mes essais, je crois utile de discuter brièvement certains documents oubliés ou peu connus que les ouvrages classiques mentionnent à peine. Le tannate de quinine est décrit pour la première fois en 1821 dans le mémorable travail où Pelletier et Caventou font connaître la découverte de la quinine (1). Conformément à la nomenclature de l'époque, ces chimistes lui donnent le nom impropre de gallate, mais ils décrivent sommairement ses véritables propriétés, signalent son insolubilité presque complète dans l'eau et ne s'y arrêtent guère au moment où ils do-

(1) Pelletier et Caventou, *Analyse chimique des quinquinas*, 1821.

tent la thérapeutique du sulfate de quinine. Comment, en effet, prendre en considération cette poudre amorphe et grisâtre, quand ils peuvent offrir au monde médical le principe actif du quinquina engagé dans une combinaison cristalline, définie, inaltérable, peu soluble dans l'eau pure, mais acquérant, sous l'influence des acides dilués les plus faibles, une solubilité presque indéfinie? A l'époque de leur grande découverte de la quinine, Pelletier et Caventou ont été guidés par un tact merveilleux, en adoptant parmi les sels de cet alcaloïde celui qui se prête le mieux, je crois, aux exigences de la médecine.

C'est seulement vers 1850 (1) que M. Barreswill émit la singulière prétention de substituer le tannate de quinine au sulfate. Cette tentative peu rationnelle eut le sort qu'elle méritait, elle échoua complétement, après une vogue de quelques instants, acquise trop souvent aux nouveautés thérapeutiques. Je ne pense pas qu'il y ait aujourd'hui un seul médecin, même parmi les praticiens accordant au tannate de quinine une certaine efficacité, qui considère cette matière comme pouvant soutenir aucune comparaison avec le sulfate de quinine. La question du remplacement du sel de Pelletier et Caventou par un autre qu'ils ont également découvert, mais dédaigné, est, il me semble, bien et définitivement jugée.

La discussion de l'Académie (2) montre néanmoins qu'il peut être intéressant : de savoir ce qu'il faut penser de l'activité du tannate de quinine; de déterminer expérimentalement la réalité de son absorption, de son élimination et le nombre qui exprime sa solubilité. Enfin on peut se demander si ce sel n'est pas susceptible de rendre, dans quelques cas particuliers et comme médicament spécial, des services qu'on ne saurait attendre du sulfate de quinine, représentant supérieur et incontesté des *Cinchona* riches en quinine.

Ce sont les parties de ce problème afférentes à la pharmacologie que je me suis proposé d'élucider, en recherchant d'abord si les différences de propriétés thérapeutiques et physiologiques

---

(1) *Journ. de pharm. et de chim.*, 3e série, t. XXI, p. 206.
(2) *Bulletin de l'Académie*, 2e série, t. I, p. 82.

attribuées par quelques praticiens au tannate de quinine ne dépendent pas, dans une certaine mesure, des variations que subit le médicament lui-même. Je vais en conséquence jeter un coup d'œil sur les méthodes de préparation recommandées par divers auteurs, et mettant à profit mes observations personnelles, décrire un procédé que je crois préférable à ceux qui ont été antérieurement pratiqués.

Procédé de M. Ronander. — C'est à M. Ronander de Stockholm (1) qu'appartient la première idée de substituer au sulfate de quinine la combinaison de cet alcaloïde avec le tannin de la noix de galle. M. Ronander a publié ses expériences en 1831, il a donc quant à cette initiative une antériorité de vingt ans sur M. Barreswill.

Il est vrai qu'il ne s'agit pas pour ce chimiste de passer par le sulfate de quinine et la quinine pure; tout au contraire, il veut obtenir à peu de frais un médicament comparable, pense-t-il, au sulfate de quinine et dont la préparation n'exige pas les manipulations compliquées et dispendieuses qu'entraînait la fabrication de ce sel par la méthode originelle de Pelletier et Caventou.

Le procédé de Ronander est par suite très-primitif et très-simple, il consiste à épuiser l'écorce pulvérisée de quinquina (probablement calisaya) par de l'eau bouillante acidulée au moyen de l'acide sulfurique, puis à précipiter les liqueurs par une dissolution de tannin. Le dépôt recueilli sur un filtre est lavé et séché; c'est ce produit qui reçoit le nom de tannate de quinine.

Les remarques que suggère cette matière complexe s'adressent également au composé obtenu par le procédé de Buchner; nous les réservons pour les appliquer à tous deux.

Procédé de M. Buchner (2). — Prenant la question au même point de vue que M. Ronander : moyen économique d'utiliser les alcaloïdes du quinquina et d'éviter les frais de préparation du sulfate de quinine, un habile pharmacologiste allemand, M. Buchner, s'arrête au procédé suivant.

(1) *Neues Repert. f. die Pharm.*, t. I, p. 408.
(2) *Journ. de pharm. et de chim.*, 3e série, t. XXIII, p. 159.

Traiter le quinquina broyé par six fois son poids de vinaigre ordinaire et faire bouillir le mélange; après vingt-quatre heures de digestion, décanter la liqueur acétique; épuiser le résidu à chaud par une dose atténuée de vinaigre. Précipiter les solutions mélangées, refroidies et filtrées, par une infusion aqueuse de noix de galle; recueillir le dépôt sur un filtre, le laver et le sécher dans une étuve à basse température ou dans un courant d'air sec.

On voit que dans les procédés de MM. Ronander et Buchner, il n'est pas question d'obtenir le tannate de quinine pur, mais un précipité tannique condensant à la fois la quinine, la cinchonine, la quinidine etc., et, ce qui est inévitable, une proportion plus ou moins grande des principes colorants que ce dépôt entraîne au sein d'une liqueur qui en est fortement chargée. Les auteurs n'ont pas voulu préparer un produit chimiquement défini, mais enlever à l'écorce tous ses alcaloïdes et les réunir, économiquement et grâce à une manipulation facile, sous une forme qui permette de les utiliser en thérapeutique.

Si la combinaison quinotannique offrait approximativement et en tenant compte, bien entendu, du poids absolu de quinine qu'elle renferme, une énergie comparable à celle du sulfate de quinine, on ne peut pas nier que sans être un perfectionnement, car les garanties de pureté et de dosage d'un sel défini et cristallin ont une valeur inestimable, c'était au moins une tentative louable, la seule peut-être qui méritât d'être prise en sérieuse considération.

Mais l'impureté manifeste d'un tel mélange devait bientôt conduire à préparer l'élément principal de la matière complexe obtenue par les méthodes analogues de Ronander et de Buchner.

Procédés par les sels purs de quinine (*Barreswill, Smedt, etc.*) — Les dissolutions aqueuses des sels de quinine possédant toutes la propriété de donner un abondant précipité par l'addition de l'acide gallotannique, c'est au plus répandu d'entre eux, au sulfate, qu'on a le plus souvent recours pour la préparation du tannate de quinine.

Autant que j'ai pu en juger par un examen des faits antérieurs, le tannate de quinine des pharmacies est habituellement

préparé dans les fabriques de produits chimiques par l'action directe d'une solution aqueuse d'acide gallotannique (*tannin de la noix de galle*) sur une solution assez concentrée de sulfate de quinine obtenue à l'aide du sulfate basique (*dit neutre*) et de l'eau faiblement acidulée tantôt par l'acide sulfurique, tantôt par l'acide acétique. L'affusion du tannin est arrêtée dès que le précipité cesse de se former; le dépôt recueilli sur un filtre de toile fine ou de papier ne tarde pas à laisser écouler une liqueur claire, et peut être lavé immédiatement à l'eau distillée.

Dès que les eaux qui s'écoulent cessent d'être notablement acides, le lavage est suspendu, et le sel est séché à une basse température dans un courant d'air sec. Les petites masses grisâtres qu'il laisse par la dessiccation sont broyées, et donnent une poudre jaunâtre, plus ou moins colorée suivant la pureté du tannin. Le lavage de ce dépôt n'est jamais poussé très-loin, car la fluorescence du liquide, quand on opère avec le sulfate *dit acide*, démontre la dissolution d'un composé quinique, et le volume du précipité diminue, sans que l'eau cesse d'être fortement acide.

J'ai constaté par de nombreuses expériences et en détruisant ce composé au moyen d'un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potasse purs, qu'il retient constamment du soufre, dosé à l'état de sulfate de baryte. C'est donc une combinaison mal définie, une sorte de laque dans laquelle se trouvent condensés la quinine, l'acide tannique et une proportion d'acide sulfurique constante, comme présence, mais variable suivant la durée des lavages. La proportion d'acide sulfurique renfermée dans ce composé que je nommerai sulfotannique, faute de meilleure expression, s'élève en moyenne à 3,6 p. 100 de tannate sec.

Une telle substance peut, et l'expérience le démontre, être employée sans inconvénient à titre de médicament. Mais il est inutile d'insister pour démontrer que son défaut de fixité et de pureté la rend tout à fait impropre à des expériences susceptibles de prouver la solubilité, l'absorption et l'élimination du tannate de quinine.

Il est probable que le fait que je signale est déjà connu, bien

qu'il ne soit pas mentionné dans nos ouvrages classiques. Il y a même lieu de penser que que c'est grâce à cette observation que divers auteurs, imitant Buchner, ont prescrit de préparer le tannate de quinine par la précipitation de l'acétate de quinine au moyen du tannin.

Réduite à cette prescription, la manipulation ne me paraît pas, pour plusieurs raisons que je vais exposer, avoir jamais été exécutée, au moins en grand. Je ne ferai qu'énoncer les lenteurs et les pertes qu'entraînent la double décomposition du sulfate de quinine par l'acétate de baryte, ou bien la précipitation et la purification de la quinine qu'il convient de débarrasser complétement du sulfate alcalin résultant de la décomposition du sulfate de quinine. Ces soins sont extrêmement minutieux et onéreux pour l'industrie. Ils sont pourtant inévitables, si l'on ne veut pas perdre du temps à préparer un acétate de quinine impur, qui ramène aux conditions du tannate de Barreswill obtenu probablement à l'aide du sulfate basique dissous dans l'eau aiguisée d'acide acétique. Je dis probablement, car je n'ai trouvé ni dans les rapports à l'Académie, ni dans les communications de cet auteur le nom très-clair d'acétate de quinine, mais constamment le terme long et ambigu d'*acétate obtenu au moyen du sulfate.*

Un autre motif qui me donne à penser que le tannate industriel n'est pas préparé à l'aide de l'acétate de quinine pur et du tannin, c'est que le composé qui se produit dans ce cas est une masse blanche, gélatiniforme, crémeuse plutôt que pulvérulente, qui ne donne lieu à aucun dépôt après plusieurs jours, qui passe telle quelle à travers les filtres grossiers, et reste à la surface des filtres fins de papier.

Cette consistance et cet état moléculaire font naître une autre difficulté : il est impossible de savoir quand la proportion d'acide gallotannique atteint ou dépasse celle qui est suffisante et nécessaire pour précipiter l'alcaloïde. On ne peut dans de telles conditions rien préciser : quoi qu'on fasse, l'acide acétique mis en liberté redissout une quantité considérable de tannate, et un excès d'acide tannique n'est pas inoffensif, car il possède également à un haut degré, comme je l'ai reconnu, la propriété de dissoudre le gallotannate de quinine. Ces faits,

que chacun peut vérifier, suffisent pour justifier ce que j'ai dit touchant l'insuffisance de la formule des auteurs (Gerhardt, Soubeiran, Pelouze, etc.), qui se bornent à prescrire la précipitation de l'acétate de quinine par le tannin, et pour laisser des doutes sur ce que Barreswill entend par acétate de quinine obtenu au moyen du sulfate.

Voyons maintenant comment on peut préparer un produit correct, à l'aide de l'acétate de quinine. J'ai d'abord fait la remarque que si dans la masse gélatineuse précitée, on verse goutte à goutte une petite quantité d'acide sulfurique à 1/10, on voit immédiatement le dépôt de tannate se condenser, et une liqueur claire se séparer par décantation ou par filtration. Mais on a fait renaître les circonstances du procédé que j'attribue à M. Barreswill, et le précipité devient sulfotannique.

Je me suis appuyé sur cette expérience pour chercher à produire la condensation du tannate de quinine pur, en recourant à l'intervention d'agents qui ne fixent aucun de leurs éléments dans la combinaison. Plusieurs sels, parmi lesquels j'indique de préférence les *acétates d'ammonium* et de *sodium* en solutions au centième, transforment la masse gélatineuse en dépôt floconneux, se séparant immédiatement par la filtration d'une liqueur parfaitement limpide. Mais la solubilité du tannate de quinine dans l'acide acétique est telle que si l'on enlève, à l'aide des lavages par l'acétate de sodium ou d'ammonium, l'acide acétique rendu libre pendant la réaction, celui-ci entraîne des proportions considérables du composé quinotannique.

Cette observation m'a néanmoins conduit à un procédé qui réussit parfaitement, en éliminant la présence si nuisible de l'acide acétique libre par sa transformation en acétate de sodium ou d'ammonium, aussitôt que l'acide tannique est en proportion suffisante pour décomposer tout l'acétate de quinine. C'est ainsi que je me suis rapproché du procédé de M. Smedt (1), c'est-à-dire, de la précipitation de l'acétate de quinine au moyen d'une solution d'acide gallotannique neutralisée par l'ammoniaque diluée. Ce procédé est incontesta-

(1) *Journ. de pharm. et de chim.*, t. LXIV, 3e série, p. 133.

blement le meilleur de ceux qui ont été proposés, non pas comme le dit M. Smedt, parce qu'il diminue la proportion de tannin nécessaire pour précipiter un même poids de quinine, mais bien parce que, grâce à la double décomposition, il ne laisse pas d'acide acétique libre redissolvant le tannate formé, et qu'il amène la production d'un acétate alcalin jouant le rôle condensateur dont j'ai plus haut démontré l'importance.

De tous les procédés de préparation du tannate de quinine que j'ai essayés, celui de M. Smedt est le seul qui mérite d'être signalé; il présente pourtant quelques inconvénients assez graves que je suis parvenu à faire disparaître dans le mode opératoire que j'ai adopté. Le premier tient à la neutralisation préalable de la solution d'acide gallotannique par l'ammoniaque qui, faisant naître au contact de l'air des produits colorés, oblige à se tenir à une limite insuffisante de neutralité; M. Smedt conseille même de laisser un excès de tannin. Or, dans ces conditions, la formation du dépôt est tellement lente qu'il est extrêmement difficile de préciser le moment où il convient d'arrêter l'affusion du tannin. On ne peut guère procéder par voie de tâtonnement, car au début la filtration laisse écouler un liquide opalescent, dans lequel il est difficile d'apprécier l'existence d'un excès de quinine.

Je suis arrivé à des résultats rigoureusement constants, en procédant de la façon suivante : dans la solution pure et neutre d'acétate de quinine, on verse une solution d'acide gallotannique privée de matières résineuses; il se forme une masse gélatinoïde, blanche, impossible à laver, dont j'ai parlé précédemment. Afin de ne pas laisser de quinine non engagée en combinaison tannique, j'ai mis à profit mes observations relatives à la solubilité du tannate de quinine récemment précipité dans un léger excès d'acide tannique. On ajoute donc peu à peu la solution d'acide gallotannique jusqu'à ce qu'en agitant cette masse blanche et crémeuse elle se redissolve intégralement. Il est évident que dans ce cas aucune portion de l'acétate de quinine n'a échappé à l'action du tannin. C'est alors seulement que l'on fait intervenir la neutralisation de l'acide acétique et de l'excès d'acide tannique par une solution étendue de bicarbo-

nate de soude, de carbonate d'ammoniaque, ou d'ammoniaque très-diluée.

Cette neutralisation doit être complète et faire disparaître peu à peu la réaction extrêmement acide de la liqueur; au fur et à mesure qu'elle s'accomplit, le tannate de quinine est précipité sous la forme d'un dépôt floconneux blanc, se séparant très-nettement d'un liquide clair, et cessant de se développer aussitôt que le tournesol indique la neutralité.

Je préfère le carbonate d'ammoniaque à l'ammoniaque diluée dont l'action sur le tannin est trop énergique et qui de plus, au moindre excès, amène une destruction partielle du tannate. Il est mieux encore de recourir au bicarbonate de soude, qui transforme les acides libres en sels sodiques, très-favorables à la condensation du tannate de quinine.

On recueille le tannate sur un filtre et on laisse égoutter tout le liquide; aussitôt que l'écoulement cesse, on lave le dépôt à l'eau distillée. Mais on ne tarde pas à voir la liqueur devenir opalescente ; et il serait impossible de continuer immédiatement les lavages, sans entraîner une certaine quantité de produit. Heureusement le lavage peut être poussé jusqu'aux dernières limites nécessaires, par un simple artifice de laboratoire que je considère comme indispensable. Il suffit, en effet, de laisser le précipité exposé à l'air sec jusqu'à dessiccation complète, de le pulvériser et de le traiter sur un filtre par l'eau distillée. La faible cohésion qu'il acquiert en séchant suffit pour le mettre à l'abri de l'entraînement par l'eau; celle-ci s'écoule limpide pendant des heures, et au besoin pendant des journées, sans se charger de la moindre trace de sel solide.

Le tannate de quinine paraissant se dissoudre dans une limite dont je parlerai bientôt, il est impossible de préciser dans le procédé de M. Smedt le moment exact où l'affusion d'eau doit être arrêtée. L'eau de lavage évaporée dans une capsule de platine laisse constamment un résidu; et si l'on calcine au rouge blanc et à l'air ce résidu, le tannate de quinine, l'acétate et le tannate ammoniques qui le constituent, disparaissent entièrement.

Pour ce dernier terme de l'opération, l'emploi du sodium offre un grand avantage, il permet de terminer nettement le lavage

du dépôt, dès qu'une petite quantité de celui-ci, brûlé dans un creuset de platine, laisse un résidu charbonneux qui, placé avec une goutte d'eau sur un papier de tournesol rougi et sensible, ne fait pas virer sa teinte au bleu. Le tannate de quinine peut alors être considéré comme pur; et si ce haut degré de pureté n'est pas nécessaire pour les besoins ordinaires de la thérapeutique, il est indispensable pour préciser quelques-unes des propriétés du tannate de quinine et pour savoir ce qu'on doit penser de sa solubilité dans l'eau, appréciée d'une manière si diverse par les savants qui ont eu l'occasion d'en parler à propos de l'absorption et de l'élimination de ce médicament.

Si parmi les procédés propres à préparer le tannate de quinine, je n'ai pas mentionné celui de la pharmacopée de Hambourg, lequel consiste à mélanger deux dissolutions alcooliques de quinine et de tannin, et à évaporer la liqueur, c'est que les proportions des éléments constituants sont tellement mal choisis, que le tannate formé ne s'y dissout qu'en faible proportion à la température ordinaire de $+10°$ à $+20°$. Mais ce manque d'homogénéité du produit est son moindre défaut, je montrerai bientôt que cette formule renferme des proportions de quinine et d'acide tannique entièrement différentes de celles du tannate de quinine obtenu par la voie chimique de la précipitation ou de la double décomposition.

Examen de quelques propriétés du tannate de quinine. — Je n'ai pas l'intention d'examiner ici le tannate de quinine sous le rapport purement chimique, question d'autant plus délicate que la véritable constitution de l'acide gallotannique est encore très-ploblématique, mais je ne peux pas laisser en dehors de mon étude quelques-uns des caractères de ce singulier composé. Je n'insisterai du reste que sur ceux de ces caractères qui sont les moins connus ou inexactement décrits.

Je note en passant que ce composé est amorphe, pulvérulent et incolore. La coloration qu'il présente dépend uniquement des principes résineux jaunes verdâtres, qui se trouvent dans le tannin préparé au moyen de l'éther sulfurique, et dont il est difficile de dépouiller entièrement ses dissolutions. Mieux celles-ci sont décolorées, plus le tannate est incolore; mais si elles sont très-foncées en couleur, la fixation de leur matière co-

lorante sur le dépôt quinotannique est mise en évidence par la décoloration des eaux de lavage.

On trouve dans tous les auteurs l'énoncé des propriétés suivantes : le tannate de quinine est presque complétement insoluble dans l'eau et très-soluble dans l'alcool. La seconde est parfaitement exacte : le tannate de quinine se dissout intégralement et sans décomposition dans des proportions relativement faibles d'alcool absolu et d'alcool moyennement dilué.

Quant à l'action exercée par l'eau, elle n'est ni aussi nette ni aussi facile à constater, et ce n'est qu'après une longue étude que je crois être arrivé à m'en faire une idée exacte. Voyons d'abord quelle est la composition du précipité obtenu par la réaction de l'acide gallotannique sur l'acétate de quinine.

En opérant sur 5 grammes de tannate pur, préparé par le procédé que j'ai décrit, et séché entre +12° et +20° sur l'acide sulfurique, on a trouvé :

Quinine pure et anhydre.

	Expériences.					
	1°	2°	3°	4°	5°	6°
100 parties de tannate.	20,7	19,9	20,3	20,0	19,9	20,1

soit en moyenne 20,1 de quinine p. 100 parties de tannate.

Or, en rapportant cette composition centésimale aux formules équivalentes de la quinine $C^{40}H^{24}Az^{2}O^{4}$, et de l'acide gallotannique $C^{54}H^{22}O^{34}$, on trouve qu'elle convient sensiblement à une combinaison renfermant 1 équivalent de quinine et 2 équivalents d'acide tannnique.

La formule $(C^{54}H^{22}O^{34})^{2},C^{40}H^{24}Az^{2}O^{4}$ exigerait 20,6 au lieu de 20,1 p. 100. L'accord peut être considéré comme satisfaisant, si l'on tient compte de la faible proportion d'eau que le tannate de quinine séché sur l'acide sulfurique perd à +100°, sans subir d'autre modification qu'une deshydratation complète.

Cette composition explique, sans la justifier entièrement, le nom de bitannate de quinine donné par O. Henry à ce sel dès 1835 (1). Comme la quinine est un alcaloïde diacide et le tannin un acide tribasique, la formule Q, 2T représente un sel contenant un plus grand excès d'acide tannique que ne

(1) *Journal de pharmacie et des sciences accessoires*, t. XXI, p. 213.

l'implique l'idée attachée vers cette époque à l'expression de bisel.

Cette richesse en acide tannique se manifeste par les réactions qui s'accomplissent lorsque le tannate de quinine est mis au contact de l'eau ; je veux parler de son dédoublement lent et graduel en acide tannique, dissous par l'eau, et en tannate plus basique qui reste insoluble. J'ai déjà eu occasion de dire quelques mots sur ce sujet à propos de l'insolubilité (1) attribuée au tannate de quinine. J'ai fait remarquer que sous l'influence d'une faible élévation de température, de + 10° à + 38°, l'eau paraît dissoudre une proportion de tannate assez grande pour se troubler et donner un dépôt par le refroidissement. J'ai donc pu dire que la solubilité du tannate de quinine très-faible, à + 10°, augmente notablement à la température même où il est administré comme médicament. Mais lorsque j'ai voulu préciser par des nombres, la solubilité de ce corps à diverses températures croissant régulièrement, les valeurs recueillies ont été tellement discordantes que j'ai dû chercher la cause de ces anomalies.

Je n'ai pas tardé à reconnaître que les variations observées tiennent à une cause d'ordre chimique : sous l'influence de l'eau, en effet, le tannate de quinine (Q,2T) tend sans cesse à se dédoubler en acide tannique qui se dissout, et en tannate plus basique qui reste à l'état de dépôt. J'ai reconnu en outre que, pour une même proportion d'eau et de sel, la décomposition est d'autant plus active que la température s'élève davantage et que le contact est plus prolongé. Comme d'ailleurs, ainsi que je l'ai dit plus haut, l'acide gallotannique possède la propriété de dissoudre le tannate de quinine, il en résulte que plus le contact avec l'eau portée à une température élevée est prolongé, plus aussi le tannate dissous est abondant. Ce pouvoir dissolvant croît avec la température ; quand celle-ci s'abaisse, une portion du tannate se précipite.

On voit que, dans de telles conditions, il n'existe pas une solubilité déterminable dans le sens physique du mot ; le phénomène est en tout point comparable à celui qu'on observe pour cer-

(1) *Bulletin de l'Académie*, 1872, 2e série, p. 82.

tains composés minéraux, l'oxychlorure d'antimoine par exemple, qui, laissé au contact d'une même masse d'eau prise à des températures différentes et pendant un temps plus ou moins long, donne une solution chargée de quantités variables d'acide chlorhydrique et de trichlorure d'antimoine. Ces phénomènes de dissolution dérivant de la destruction plus ou moins complète d'une combinaison sous l'influence chimique de l'eau, n'ont rien de commun avec la solubilité proprement dite, c'est-à-dire, la liquéfaction dans un liquide d'un composé que l'on peut retrouver par simple évaporation, identique avec le solide originel, ou tout au plus à l'état d'hydrate.

Je renonce donc à donner plusieurs nombres que j'ai déterminés avec soin, mais qui m'ont seulement conduit à reconnaître que la solubilité du tannate de quinine ne peut être précisée, puisque ce sel est sans cesse dédoublé par de nouvelles affusions d'eau, jusqu'à une limite que je n'ai pas atteinte, mais qui converge vers une combinaison $2T,Q^2$. Celle-ci n'est dissoute qu'en proportion insignifiante par l'acide gallotannique, car des lavages très-longtemps prolongés fournissent de l'acide tannique, alors que la quinine ne peut plus être décelée dans la liqueur par les réactifs les plus sensibles des alcaloïdes fixes; ce fait indique nettement qu'elle se confine de plus en plus dans le dépôt. Il est possible que l'eau finisse par détruire entièrement le composé; c'est un point difficile à juger, en raison de la durée extrême de l'expérience et de la formation probable de l'acide gallique qui entraîne la quinine à l'état de gallate soluble.

J'ai insisté sur ces faits que je crois nouveaux, et serai très-bref sur d'autres dont l'intérêt est moins général. Parmi les véhicules habituels de la pharmacie, j'ai observé : que l'éther sulfurique et le chloroforme privés d'alcool n'exercent aucune action sur le tannate de quinine; que la glycérine le dissout lentement et en proportion considérable.

O. Henry et la plupart des chimistes ont signalé la solubilité du tannate de quinine dans les acides dilués. Il s'agit de distinguer et, sans attacher à ce point une grande importance, j'ai constaté que le tannate de quinine se dissout rapidement et abondamment dans les acides *acétique*, *formique*, *lactique*, *suc-*

cinique, *gallique*, *gallotannique*, *tartrique*, *citrique* et même *oxalique* concentrés ou dilués, tandis qu'il ne se dissout pas, à la température ordinaire au moins, dans les solutions au dixième et même au cinquième des acides *sulfurique*, *chlorhydrique*, *azotique*, *triphosphorique*. En un mot, les acides organiques usuels dissolvent le tannate de quinine, au lieu que les acides minéraux n'exercent sur lui, immédiatement bien entendu, aucune action appréciable. Je remarque que ces derniers acides sont précisément ceux qui possèdent la propriété de donner dans les solutions de tannin les dépôts insolubles considérés comme des combinaisons sulfo, phosphotanniques, avant les travaux de Strecker.

Chacun sait que les bases solubles ou peu solubles en présence de l'eau amènent la destruction de ce sel et mettent l'alcaloïde en liberté.

Je termine cette note par un mot touchant la richesse comparative du tannate de quinine Q, 2T, préparé par le procédé que j'ai indiqué, et du sulfate basique Q, SO^3, HO, ordinairement nommé *sulfate de quinine neutre* dans le langage médical; cette notion est fondamentale pour l'appréciation thérapeutique des deux médicaments.

En admettant pour T la formule $C^{54}H^{22}O^{34}$ et pour Q $C^{40}H^{24}Az^2O^4$, le calcul montre que : 1 gramme de sulfate de quinine équivaut à 3^{gr},50 de tannate de quinine Q, 2T; j'entends par là que ce gramme contient autant de quinine que 3^{gr},50 de tannate de quinine pur.

Le mélange de tannin et de quinine de la formule de Hambourg ne correspond pas au tannate de quinine que je viens de décrire; il renferme une plus forte proportion de quinine, 36 au lieu d'environ 20,6 p. 100, et ne se rapporte même à aucune formule chimique déterminée, puisque le composé T, Q, s'il existait, contiendrait 34,4 et non 36 p. 100 d'alcaloïde. J'ai déjà dit du reste que la manipulation décrite dans cette pharmacopée est irréalisable.

De ces expériences, il est permis de tirer les conclusions suivantes :

1° Le tannate de quinine pur ne peut pas être obtenu par la

simple précipitation de l'acétate de quinine à l'aide d'une solution d'acide gallotannique.

2° Il convient, pour préparer régulièrement et sûrement un sel à composition constante, de recourir au procédé que j'ai décrit, procédé offrant une certaine analogie avec celui de M. Smedt, mais en différant par plusieurs prescriptions essentielles.

3° Préparé par cette méthode, le tannate de quinine renferme 20,6/100 de quinine, et se rapproche d'un composé défini $C^{40}H^{24}Az^{2}O^{4}, 2(C^{54}H^{22}O^{34})$, dans lequel l'acide tannique tribasique est en excès par rapport à la quinine diacide.

4° Le coefficient physique de solubilité dans l'eau du tannate de quinine ne peut pas être déterminé, parce que ce sel, sous l'influence de cet agent chimique, se dédouble lentement en acide gallotannique qui dissout une faible proportion de tannate, et en tannate plus basique qui reste indissous.

5° Le composé obtenu par la précipitation du sulfate de quinine basique *dit neutre* ou du sulfate neutre *dit acide* retient une proportion d'acide sulfurique (environ 3/100) qui ne peut pas être enlevée par des lavages. Il constitue une sorte de laque sulfotannique, différant par sa composition et ses propriétés du tannate proprement dit.

6° La matière résultant de la précipitation du sulfate de quinine *dit neutre*, dissous à la faveur de l'acide acétique, (procédé Barreswil?) est également une laque sulfotannique. J'ai reconnu que les eaux de lavage de cette substance retiennent, grâce à la présence de l'acide acétique, 1/5 du tannate de quinine total; ce cinquième peut, du reste, être retrouvé par la neutralisation de ces liqueurs au moyen du bicarbonate de soude.

7° La formule de la pharmacopée de Hambourg doit être rejetée parce que les proportions qu'elle prescrit la rendent inexécutable, et qu'elle indique, en outre, une dose de quinine près de deux fois supérieure à celle qui se trouve dans le tannate Q, 2T obtenu chimiquement par voie de double décomposition.

8° Dans les expériences physiologiques et thérapeutiques, il importe de ne pas oublier que 1 gramme de sulfate de qui-

nine *dit neutre* et cristallisé équivaut à 3gr,50 de tannate pur et sec, c'est-à-dire, qu'il faut administrer 3gr,50 de tannate pur pour faire ingérer la proportion de quinine contenue dans 1 gramme de sulfate ordinaire.

Afin de ne pas dépasser toute limite, je n'ai pas donné dans cette note, déjà bien longue, quelques détails intéressants, que je me réserve d'exposer bientôt, touchant les dosages de quinine et sur plusieurs propriétés physiques de cet alcaloïde et de ses sels.

J'ajoute en terminant que mon collègue et ami M. le professeur Vulpian compare en ce moment les propriétés du tannate pur à celles des combinaisons sulfotanniques qui souvent ont pris sa place dans la médecine usuelle; dès que les essais cliniques de ce savant physiologiste seront assez nombreux, je m'empresserai de faire connaître ses conclusions.

Action de l'eau aérée sur le plomb, considérée au point de vue de l'hygiène et de la médecine légale; par M. Fordos.

Les chimistes ont étudié l'action de l'eau sur le plomb, à propos des tuyaux dont on se sert pour la conduire et des réservoirs dans lesquels on la conserve : ils ont constaté que l'eau pouvait, *dans certains cas*, contenir des sels de plomb; de là des plaintes formulées à différentes reprises contre l'emploi de pareils tuyaux pour la distribution des eaux dans les villes; mais on s'est, je crois, beaucoup exagéré le danger; du moins je n'ai rencontré dans quelques essais, et en opérant sur 10 litres, que des traces de plomb dans l'eau de la pharmacie de l'hôpital de la Charité. Si danger il y a, il me paraît bien minime à côté de celui que présente un autre emploi fréquent du plomb, comme on va le voir par les expériences qui font l'objet de cette note.

Quand on agite du plomb avec de l'eau dans une fiole à médecine de 250 grammes, on voit l'eau se troubler rapidement, et bientôt il se forme un dépôt blanchâtre qui renferme du carbonate de plomb ou céruse; en même temps une couche très-légère de céruse se trouve fixée sur les parois du vase, et

y adhère tellement que l'on ne parvient pas à l'enlever par des lavages répétés. Cette couche est visible quand on examine la fiole avec attention, et elle enlève au verre une partie de sa transparence. Vient-on à introduire dans la fiole quelques grammes d'eau acidulée par l'acide nitrique (5 grammes d'acide pour 1,000 d'eau), de manière à pouvoir mouiller les parois, la couche disparaît, le verre devient très-limpide et l'on obtient une dissolution qui précipite en jaune par l'iodure de potassium, en noir par l'hydrogène sulfuré, et en blanc par l'acide sulfurique. Cette dissolution renferme donc un sel de plomb.

J'ai répété cette expérience avec des flacons et des bouteilles en verre de composition différente, verre blanc, verre vert, verre bleu, verre noir : tous ces verres m'ont donné un résultat semblable. La quantité de plomb qui reste dans les bouteilles est très-variable; toutefois, dans mes expériences, elle n'a pas atteint un centigramme par litre; dans quelques essais de dosage, j'ai obtenu de 4 à 6 milligrammes.

Je me suis alors demandé ce qui arrive quand on introduit dans des bouteilles rincées avec du plomb des liquides alimentaires ou médicamenteux capables de dissoudre la céruse, et j'ai fait les expériences suivantes :

J'ai introduit dans des fioles de 250 grammes passées au plomb :

1° Du vin rouge;

2° Du vin blanc;

3° Du vin de quinquina;

4° Du vinaigre.

Au bout de deux jours de contact, j'ai filtré tous ces liquides et je les ai traités par l'hydrogène sulfuré : il s'est produit une coloration brune dans le vin blanc et dans le vinaigre; cette coloration est masquée par la matière colorante rouge dans le vin rouge et le vin de quinquina. J'ai recueilli sur de petits filtres la sulfure de plomb produit, et, après avoir brûlé les filtres, j'ai traité les cendres par un peu d'acide nitrique dans de petites capsules placées sur un bain de sable. J'ai évaporé à siccité; l'examen des résidus, fait dans les capsules mêmes, indique la présence d'un sel de plomb. Une goutte ou deux de solution d'iodure de potassium (5 grammes d'iodure

pour 100 d'eau) donne de l'iodure de plomb jaune, et la solution d'acide sulfhydrique produit une coloration noire. Tous les liquides soumis à l'expérience se sont donc chargés d'une quantité notable de sel de plomb.

Les faits que je viens de rapporter me paraissent offrir un grand intérêt au point de vue de l'hygiène. Tout le monde sait que l'on est dans l'usage de nettoyer avec du plomb les bouteilles destinées à contenir des liquides alimentaires ou médicamenteux ; et les tonneliers, avant de mettre le vin en bouteilles, ont l'habitude de passer celles-ci au plomb et de les rincer ensuite à l'eau une fois seulement, de sorte que les bouteilles retiennent non-seulement le carbonate de plomb adhérent, mais encore celui qui peut y rester par suite d'un lavage insuffisant; ce qui fait que le vin dont on les remplit se charge d'une quantité plus ou moins grande de sel de plomb, et devient plus ou moins dangereux pour la santé. Nul doute qu'un pareil vin n'ait, dans beaucoup de circonstances, occasionné des indispositions passagères, ou même des affections graves, dont la cause est restée inconnue. Ne serait-ce pas aussi à l'usage de ce vin plombifère qu'il faudrait attribuer beaucoup de ces maladies aiguës ou chroniques des organes de la digestion, si fréquentes dans les villes, où l'on boit généralement plus de vin en bouteilles que dans les campagnes! C'est aux médecins à étudier la question sous ce point de vue.

Puissent mes observations attirer l'attention de l'autorité chargée de veiller à la santé publique, et l'amener à prendre des mesures efficaces pour empêcher, à l'avenir, l'emploi du plomb pour rincer les bouteilles.

Mes expériences me paraissent présenter encore un autre genre d'intérêt; considérées au point de vue de la médecine légale, les experts devront en tenir compte, lorsque dans un cas d'empoisonnement ils auront constaté la présence du plomb dans les organes; si la quantité de plomb trouvé par les experts est très-minime, il y aura lieu de s'enquérir de la pureté des boissons alimentaires ou médicamenteuses prises avant la mort, ces boissons pouvant contenir accidentellement des sels de plomb.

Enfin ces expériences sont de nature à expliquer la présence

fréquente du plomb dans nos organes, constatée il y a plus de trente ans par MM. Devergie et Hervy : ce qui a porté ces deux chimistes à dire que le plomb existe à l'*état normal* dans le corps de l'homme, opinion partagée par Orfila.

L'eau de Seine et l'eau de l'Ourcq attaquent le plomb; par M. Fordos.

Dans la note précédente, j'ai examiné l'action de l'eau sur le plomb, uniquement au point de vue du danger que présente l'emploi de ce métal pour rincer les bouteilles, sans me préoccuper de l'influence que pouvait exercer sur la réaction la nature de l'eau ou la grosseur de la grenaille de plomb employée. Mes expériences avaient été faites avec l'eau qui alimente mon laboratoire et la pharmacie de l'hôpital de la Charité, c'est-à-dire l'eau de l'Ourcq, et je m'étais servi du plomb de chasse que l'on emploie pour nettoyer les fioles dans les hôpitaux civils, dans les hôpitaux militaires et dans les pharmacies.

J'ai fait depuis les expériences suivantes :

1° J'ai introduit, dans une fiole de 250 grammes, 50 grammes de plomb de chasse neuf n° 4 et 100 grammes d'eau distillée, et dans une autre fiole pareille, contenant également 50 grammes du même plomb, j'ai mis 100 grammes d'eau de l'Ourcq. J'ai pris les deux fioles, une dans chaque main, et je les ai agitées de la même manière pendant le même temps. Le plomb a été attaqué dans les deux fioles, comme je l'ai indiqué dans mon précédent travail, mais la réaction a commencé et a marché plus rapidement dans l'eau distillée.

2° Même expérience, en remplaçant le plomb n° 4 par du gros plomb à bouteilles neuf : l'action a été plus lente à se manifester, mais elle s'est produite dans les deux flacons, en commençant, comme précédemment, dans l'eau distillée.

3° Même expérience avec du plomb de chasse neuf n° 10, c'est-à-dire du très-petit plomb : ici l'action a été beaucoup plus prompte; d'ailleurs, même résultat.

4° Mêmes expériences avec du plomb ayant déjà servi : action plus rapide qu'avec le plomb neuf.

5° L'eau de Seine et l'eau de l'Ourcq ont agi de la même manière dans tous mes essais.

6° J'ai soumis à l'analyse le dépôt blanc ou blanc grisâtre qui résulte de l'action de l'eau de Seine ou de l'eau de l'Ourcq sur le plomb. Ce dépôt se dissout, avec dégagement d'acide carbonique, dans l'eau acidulée par l'acide nitrique et dans l'acide acétique, en laissant un très-léger résidu noir que je n'ai pas examiné. La dissolution précipite en jaune par l'iodure de potassium, et en noir par l'hydrogène sulfuré, et, après la séparation du plomb par l'acide sulfhydrique, elle précipite en blanc par l'oxalate d'ammoniaque. Ces réactions indiquent que le produit examiné renferme du carbonate de plomb et du carbonate de chaux. Dans ma note précédente, je n'ai signalé que la présence du carbonate de plomb, cela suffisait pour le but que je me proposais d'atteindre. L'eau de Seine et l'eau de l'Ourcq, après leur action sur le plomb, ne sont pas colorées par l'acide sulfhydrique. Elles ne renferment donc pas de plomb en dissolution, du moins dans les conditions de mes expériences. Ici toutefois je fais des réserves, car, dans quelques essais, j'ai obtenu des indices de plomb.

Il résulte de toutes ces expériences :

1° Que l'eau de Seine et l'eau de l'Ourcq attaquent le plomb seulement plus lentement que l'eau distillée ;

2° Que l'action est d'autant plus rapide que le plomb est plus divisé ;

3° Que l'action se produit plus rapidement avec du plomb ayant servi qu'avec le plomb neuf ;

4° Que le produit de l'action de l'eau de Seine et de l'eau de l'Ourcq sur le plomb est formé de carbonate de plomb et de carbonate de chaux, et que ces eaux, après la réaction, ne renferment pas de plomb à l'état de dissolution, ou seulement une quantité infinitésimale.

Voici comment on peut, je crois, expliquer l'action de l'eau distillée et des eaux calcaires sur le plomb : Dans l'eau distillée, l'acide carbonique est libre et peut immédiatement, en présence du plomb et de l'oxygène de l'air, former du carbo-

nate de plomb; il résulte aussi d'observations faites antérieurement par les chimistes, que l'eau pure peut seule, en présence de l'air, agir sur le plomb et donner naissance à un hydrate. Dans les eaux calcaires, l'acide carbonique est combiné au carbonate de chaux, à l'état de bicarbonate, et est, par suite, moins apte à contracter une nouvelle combinaison. Quand on agite une eau calcaire avec du plomb, il y a dissociation du bicarbonate sous l'influence de la chaleur et de l'électricité que développe le frottement des grains de plomb les uns contre les autres et contre les parois du vase, et l'acide carbonique dissocié peut alors entrer en combinaison avec le plomb en présence de l'oxygène de l'air, et produire du carbonate qui se dépose; mais, en même temps, le carbonate de chaux, ayant perdu l'acide carbonique qui le maintenait en dissolution se précipite aussi, de là la présence de ces deux sels dans le produit de la réaction. Si l'eau ne contient pas de plomb en dissolution, il faut encore, je crois, en chercher la cause dans la présence du carbonate de chaux; celui-ci retient l'acide carbonique à l'état de combinaison et l'empêche d'agir comme dissolvant sur le carbonate de plomb.

J'ai désiré me rendre compte de ce qui se passe dans les conduites d'eau en plomb. J'ai trouvé dans les magasins de l'hôpital de la Charité des bouts de tuyaux ayant servi et présentant à l'intérieur un dépôt semblable à celui que donnent les eaux calcaires. J'ai pris des parcelles du dépôt dans trois tubes pour les soumettre à l'analyse. L'acide nitrique étendu et l'acide acétique les dissolvent avec dégagement d'acide carbonique; la dissolution est précipitée en jaune par l'iodure de potassium et en noir par l'acide sulfhydrique, et, débarrassée du plomb par l'hydrogène sulfuré, elle précipite abondamment par l'oxalate d'ammoniaque. Cette analyse indique que le dépôt est formé de carbonate de chaux contenant du carbonate de plomb, et fournit la preuve la plus évidente que les conduites en plomb sont attaquées par les eaux calcaires.

La théorie que j'ai donnée de l'action des eaux calcaires sur le plomb est applicable aux tuyaux; seulement, ici l'action doit être très-lente. Le carbonate de plomb et le carbonate de chaux se déposent sur le métal et forment un enduit préser-

vateur, et, lorsque le plomb est complétement recouvert, un nouveau dépôt de carbonate de chaux peut se produire, si l'eau est très-calcaire. On conçoit que dans ces conditions l'eau arrive à sa destination dans un état de pureté absolue; en est-il de même de l'eau sortant des tuyaux nouvellement posés? Ici encore l'eau ne doit pas, par suite de la présence du carbonate de chaux, contenir de plomb à l'état de dissolution; mais ne peut-elle pas, surtout au début de la pose, et dans les premiers temps, entraîner mécaniquement des particules de plomb carbonaté? C'est un point à éclaircir.

D'ailleurs, la question de l'action des eaux sur les conduites en plomb ne me paraît pas avoir été étudiée sous toutes ses faces. Elle mériterait de fixer l'attention des chimistes placés pour observer et expérimenter, et il serait, à mon avis, d'une grande importance de ne laisser planer aucun doute sur la pureté des eaux livrées à la consommation.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

Étude sur la bière; nouveau procédé de fabrication pour la rendre inaltérable; par M. L. PASTEUR.

Voici les résultats les plus essentiels de mon travail :

1° Toutes les altérations de la bière, soit de la bière achevée, soit de la bière en cours de fabrication et du moût qui sert à la produire, sont corrélatives du développement et de la multiplication d'organismes microscopiques, que j'appelle, pour ce motif, des *ferments de maladie;*

2° Les germes de ces ferments sont apportés par l'air, par les matières premières, par les ustensiles en usage...;

3° Toutes les fois qu'une bière ne renferme pas les germes vivants qui sont la cause immédiate de ses maladies, cette bière est inaltérable, quelle que soit la température de sa fabrication et de sa conservation;

4° Je démontre que, par l'emploi des procédés actuels de la

brasserie, tous les moûts, tous les levains et toutes les bières renferment les germes des maladies propres à ces substances.

Si l'on prépare une bière privée de tout germe de maladie, et qu'on ensemence les moûts, conservés sans altération, non plus avec des bières fabriquées par les procédés actuels, mais avec cette bière exempte de germes vivants d'altération, on obtient, dans tous les cas, des bières parfaitement saines et une absence complète d'êtres vivants, autres que ceux qui constituent les globules de la levûre alcoolique. Cette expérience achève de prouver, en outre, la corrélation qui existe entre l'altération de la bière et la présence de certains organismes microscopiques.

De mes études sur le vin j'avais déduit que le vin n'est pas un liquide altérable de lui-même. Cette conclusion est vraie également pour la bière. C'est en dehors de sa nature propre, de sa composition, qu'il faut chercher les causes de son altération.

La nature du moût de bière donne lieu à des conclusions toutes semblables. Rien ne saurait mieux démontrer que les altérations du moût sont réellement dues à des organismes microscopiques que le fait rappelé tout à l'heure de l'inaltérabilité absolue de ce moût au contact de l'air, quand, par une ébullition préalable, on a détruit la vitalité des germes que le moût pouvait renfermer et que, par un artifice quelconque, on place ensuite ce moût à l'abri des poussières que l'air charrie.

Que la levûre de bière soit éminemment altérable, tous ceux qui ont manié cette substance ont eu l'occasion de le constater. Pendant les chaleurs de l'été, et même à des températures plus basses, elle change de consistance dans l'intervalle de quelques jours, répand une odeur putride, perd son activité comme ferment. On sait aussi que ces altérations s'accompagnent du développement d'organismes microscopiques, bactéries, vibrions, ferment lactique, moisissures diverses. D'où viennent ces productions organisées? La levûre les engendre-t-elle d'elle-même par une modification de ses cellules dans des conditions de vie nouvelle; ou bien ces organismes trouvent-ils leur origine dans les poussières des objets avec lesquels la levûre a été en contact?

M. Pasteur est parvenu à préparer de la levûre privée de tout germe étranger à sa nature propre, et il a pu, dès lors, se rendre compte des changements qu'elle éprouve au contact de l'air pur. Chose assurément remarquable dans ces conditions, la levûre paraît inerte comme une substance minérale, ne donne lieu à aucune putréfaction quelconque, et l'on ne voit apparaître à sa surface ou dans son intérieur ni moisissure, ni vibrions, ni bactéries, ni ferments acétique ou lactique; elle ne donne même pas naissance, dans ces conditions, au *mycoderma vini*, si voisin de la levûre par sa structure, sa forme, son mode de developpement; enfin elle conserve son caractère ferment, quoique, forcé de vivre pour un temps sur sa propre substance, son protoplasma se modifie profondément, comme il arrive toujours pour des cellules où les phénomènes habituels d'assimilation se trouvent suspendus.

Si l'on se pénétre bien des principes qui précèdent et de leurs conséquences pratiques, il est facile de comprendre qu'on puisse parvenir à faire de la bière qui ne soit plus exposée à s'altérer, quelle que soit la température extérieure.

On peut considérer tout d'abord que la bière est forcément portée à l'ébullition lorsqu'elle est encore sous la forme d'extrait de malt houblonné; à ce moment, tous les germes de maladie du moût sont détruits. Il faut donc s'opposer, dès que cette opération de l'infusion de houblon est achevée, à l'introduction de germes nouveaux, doués de vie. Voici les dispositions auxquelles M. Pasteur s'est arrêté.

L'appareil dont M. Pasteur se sert consiste essentiellement en une cuve de fer-blanc ou de tôle étamée, munie d'un couvercle à fermeture hydraulique et qui peut ne communiquer avec l'air extérieur que par des tubes verticaux, brisés pour le maniement du couvercle, mais dont les parties se rejoignent ensuite facilement, lesquels tubes font l'office des cols sinueux des ballons de verre dont se sert M. Pasteur dans ses expériences sur les générations dites spontanées.

Le moût enfermé très-chaud dans la cuve est refroidi, soit par le contact de l'air, soit par un courant d'eau. On peut abréger la durée du refroidissement par une circulation d'eau intérieure à l'aide d'un serpentin. Rien de plus simple que de

s'opposer à la rentrée des germes extérieurs pendant le refroidissement, en faisant arriver du gaz acide carbonique par l'un des tubes verticaux, pendant que l'autre de ces tubes laisse échapper l'excès du gaz. Ces tubes peuvent encore servir d'une autre manière pour que le moût refroidisse à l'abri des germes de maladie; en effet, cet appareil, muni de ses tubes, ou mieux de l'un d'eux qui restera ouvert, l'autre étant fermé, offre exactement la disposition des vases de verre à col recourbé et à ouverture éloignée du liquide dont il a été parlé ci-dessus. Pour ce moût de bière introduit bouillant à l'origine, les choses se passeront comme pour les liquides fermentescibles dans ces ballons de verre; il pourra se refroidir au contact de l'air, sans être exposé à s'altérer. L'expérience montre, en effet, que le moût peut se conserver dans ces conditions, quelle que soit la capacité des vases, aussi longtemps qu'on le désire, avec toutes ses qualités premières.

Il faut ensuite le mettre en levain, en opérant autant que possible à l'abri de l'air commun, ce qui est facile, et en se servant d'un levain tout à fait pur, condition indispensable à réaliser et qui a été l'une des principales difficultés de ce travail.

Où trouver ce levain pur? M. Pasteur a reconnu que tous les levains des brasseries, même les mieux tenues, sont toujours impurs, parce que cette impureté est inhérente aux procédés mêmes qui sont en usage aujourd'hui. Or l'emploi de tels levains, non-seulement rend impossible la fabrication des bières inaltérables en vases clos, mais il exagère, au contraire, les défauts des procédés actuellement employés.

Dans ces conditions, les levains deviennent de plus en plus défectueux : c'est qu'il existe entre la levûre et les ferments de maladie de la bière une différence physiologique très-digne d'attention. Tandis que la levûre de bière vit et se multiplie au contact de l'air plus rapidement et plus facilement qu'en présence du gaz acide carbonique, les ferments de maladie, au contraire, sont gênés dans leur vie et leur propagation par la présence du gaz oxygène : sous ce rapport, ils sont analogues à ce singulier vibrion que M. Pasteur a montré autrefois être le ferment butyrique et que l'oxygène de l'air prive de mouvement

et d'action comme ferment. Il en résulte que, quand on opère à l'abri de l'air, les fermentations accessoires se développent avec facilité, tandis que la fermentation alcoolique est entravée, parce que la levûre de bière ne peut venir reprendre au contact de l'oxygène une source nouvelle d'activité; aussi toutes les tentatives de fabrication de la bière en vase clos, à l'abri de l'air, ont échoué jusqu'à présent. Mais tous ces effets sont la conséquence de l'impureté des levains habituels des brasseries; car si ces derniers ne portaient pas en eux-mêmes des ferments étrangers, ceux-ci ne pourraient apparaître ni spontanément, ni par le fait d'une transformation de la levûre.

Tels sont les principaux motifs de la nécessité de l'emploi d'un levain pur et toujours tel dans l'application du procédé de M. Pasteur. Plusieurs moyens peuvent être mis en pratique pour la production et l'usage d'un levain pur; on serait entraîné trop loin si l'on voulait exposer ceux qu'il a adoptés; qu'il suffise de dire qu'on y parvient surtout en profitant de la différence d'action de l'oxygène de l'air sur la levûre et sur les ferments de maladie, et que, quand on a obtenu une petite quantité de levain pur, il est possible de le conserver tel et de le multiplier à l'aide des dispositions d'appareils dont on a donné plus haut la description. On placerait à la rigueur dans un de ces appareils remplis de moût pur quelques cellules de levûre, sans mélange d'organismes étrangers, que celles-ci fourniraient de grandes quantités de levain toujours pur. La levûre, n'ayant pas à craindre d'être gênée par les ferments de maladie, pourra s'accommoder de quantités limitées d'air, s'en passer même tout à fait, quoique au préjudice de sa rapidité d'action, tandis que, dans les procédés ordinaires, la présence de beaucoup d'air est nécessaire.

M. Pasteur met donc le moût en levain, mais en levain pur; la fermentation a lieu et, quoique s'effectuant à l'abri de l'air ou en présence de quantités limitées d'air pur, elle ne donne pas de ferments étrangers, parce que l'espèce levûre de bière seule a été semée, et que ce qui a été avancé au sujet d'une transformation possible de la levûre en bactéries, vibrions, *mycoderma aceti*, moisissures vulgaires, ou *vice versâ*, est erroné. Enfin, quand la bière est faite, on peut la traiter à la

manière ordinaire, sans que, cette fois, le contact de l'air offre des inconvénients sérieux, parce que la bière achevée ou sur le point de l'être n'offre plus un milieu nutritif favorable à la propagation des germes aériens de ses propres ferments de maladie, du moins à ceux qui sont *anaérobies*, c'est-à-dire qui n'ont pas besoin de l'oxygène de l'air pour vivre et se multiplier. Quant aux autres, qui sont le *mycoderma aceti* et le *mycoderma vini*, des précautions simples, et que la pratique d'ailleurs a toujours suivies, permettent de les éviter facilement.

En résumé, la bière faite dans les conditions que M. Pasteur a indiquées, logée selon l'usage dans des tonneaux goudronnés récemment, ou mise en bouteilles, se conserve indéfiniment, même dans une étuve de 20 et 25° centigrades. Loin d'eprouver avec le temps quelque altération, elle paraît plutôt s'améliorer par un effet de vieillissement naturel, analogue à celui qu'offrent les vins, qui se conservent sans se détériorer.

On comprend dès lors la possibilité de supprimer l'emploi de la glace, ou plus généralemect des basses températures, pendant et après la fermentation, puisque le nouveau procédé est applicable, à toute température, aux bières dites allemandes, et que les bières qu'on en obtient sont inaltérables. La température des caves de conserve pourra ne pas être inférieure à 10 ou 12° centigrades, température qu'on peut obtenir, même en été, sans emploi de la glace, dans les climats tempérés, par des caves d'une profondeur qui n'a rien d'exagéré.

Tel est, d'une manière succincte, le procédé de fabrication de la bière que M. Pasteur a imaginé et dont l'étude l'a occupé pendant ces trois dernières années.

Sur le spectre de l'atmosphère solaire; par M. G. Rayet.

Des observations nombreuses ont fait connaître avec détails le spectre à lignes métalliques brillantes qui est donné par certaines protubérances solaires, courtes et très-vives; mais je n'en connais aucune dans laquelle on ait signalé le renversement d'une seule des deux raies D. C'est cette particularité,

nouvelle et toute spéciale, qui m'engage à communiquer à l'Académie mon observation du 16 août.

Depuis plusieurs jours le bord oriental du soleil présentait, sous un angle de position d'environ 100° à partir du nord, de nombreuses et brillantes facules; la plus intense d'entre elles a dû passer sur le bord le 13 ou le 14; mais le ciel était alors trop brumeux pour permettre des observations intéressantes.

Le 15, on observait cependant en ce point, outre les lignes du spectre ordinaire de la chromosphère, le renversement des lignes b_1 et b_2 du magnésium, b_3 du nickel et de la ligne du fer, voisine de E, qui caractérise la couronne.

Le 16, le temps étant beaucoup plus pur, le spectroscope montrait dans cette même région une série nombreuse de lignes brillantes comprenant, outre les lignes de l'hydrogène et la ligne jaune un peu plus réfrangible que D, celles dont les longueurs d'onde sont les suivantes :

6716	Entre B et C. Calcium. S'observe rarement.
5895 5889	Sodium.
5534	Baryum.
5362	Fer.
5316	Fer. Ligne de la couronne. Au voisinage de E.
5282,5	Fer.
5254	Manganèse.
5233,4	Manganèse.
5226	Fer.
5197	Substance inconnue.
5188,2	Calcium. N'avait pas encore été signalée.

Et enfin les lignes du groupe *b* appartenant au magnésium et au nickel.

Ces lignes étaient pour la plupart intenses et se montraient dans une portion de l'atmosphère solaire où il n'y avait aucune grande protubérance nuageuse, mais bien une série de panaches divergents à contours fort nets.

La circonstance vraiment remarquable du phénomène était offerte par le mode de renversement des lignes D. A une hauteur convenable, *une seule de ces deux lignes*, la moins réfrangible, paraissait lumineuse et, plus près du bord solaire, lorque les deux lignes étaient renversées, la moins réfrangible était tou-

jours beaucoup plus vive que l'autre. Aucune d'elles ne se trouvait d'ailleurs, comme d'ordinaire, limitée à droite et à gauche par des traits noirs; les vapeurs de sodium étaient donc peu abondantes dans cette région.

Depuis le 16 août, la grande facule dont il est question dans cette note a persisté sans changement trop considérable de forme, et la rotation apparente du soleil l'amène aujourd'hui vers le bord occidental de l'astre qu'elle atteindra dans deux ou trois jours. L'éruption dont cette facule est le signal a conservé son même caractère; car, dès hier 24, j'ai pu constater de nouveau, dans son voisinage, le renversement d'une seule, toujours la moins réfrangible, des deux lignes du sodium.

Je ne crois donc pas qu'il puisse y avoir aucun doute sur la réalité du phénomène.

On sait, depuis longtemps, que sur le bord du soleil les trois lignes vertes du magnésium ne se renversent pas toutes en même temps et que celle qui devient le plus facilement brillante est la moins réfrangible. Ce fait se comprend; car des expériences faciles à répéter (en particulier celles de M. Cornu) ont montré que, sous certaines conditions, on peut faire apparaître successivement la ligne b_1, puis la ligne b_2 et enfin b_4; cette dernière est toujours plus courte que les autres.

Jusqu'ici les deux lignes du sodium s'étaient toujours montrées identiques et, à ma connaissance, aucune expérience de laboratoire ne permet de les différentier au point de vue de leur aspect. On peut noter cependant que ces deux lignes ne sont pas absolument égales et que, sur le soleil, la plus réfrangible est un peu plus forte.

En rapprochant mon observation sur les raies du sodium de celles bien connues sur le renversement des raies du magnésium, il semble que ce soit une loi générale que, dans un groupe de lignes voisines d'une même substance, ce soit la moins réfrangible qui se renverse le plus facilement.

***Sur la proportion d'acide carbonique existant dans l'air atmosphérique. Variation de cette proportion avec l'altitude;* par M. P. Truchot.**

La détermination des quantités d'acide carbonique, d'ammoniaque et d'acide nitrique que renferment l'air atmosphérique, l'eau de pluie ou la neige offre un grand intérêt pour l'agronomie, et je demanderai à l'Académie la permission de lui soumettre la première partie d'un travail que j'ai entrepris sur ce sujet, celle qui est relative à la proportion d'acide carbonique contenue dans l'air atmosphérique.

Le dosage a été effectué par une méthode qui consiste à faire passer de l'air dans de l'eau de baryte préalablement titrée, à laisser ensuite déposer le carbonate formé, puis à titrer de nouveau la liqueur limpide surnageante, dont on sépare une quantité connue avec une pipette.

Un appareil de Woolf est formé de quatre tubes fermés par un bout, de 10 centimètres de haut et de 2 centimètres de diamètre, reliés comme de coutume par des tubes de verre. Chacun de ces tubes reçoit 10 centimètres cubes d'eau de baryte, titrée au moyen d'une liqueur contenant $4^{gr},9$ d'acide sulfurique par litre. Après avoir constaté que cette eau de baryte est bien limpide, ce qu'on obtient sans difficulté, on y fait passer lentement, au moyen d'un aspirateur ordinaire, de 10 à 20 litres d'air. Ordinairement, 10 litres suffisent, à cause de la grande sensibilité de la méthode résultant de l'emploi des liqueurs titrées : en effet, une goutte de la solution sulfurique, qui suffit amplement à rougir la teinture de tournesol et qui forme le tiers d'une division d'une burette divisée en dixièmes de centimètre cube, correspond à environ $0^{mgr},07$ d'acide carbonique.

Dans toutes les expériences, le liquide du quatrième tube, celui qui est le plus rapproché de l'apirateur, est toujours resté limpide ; c'est un tube témoin ; le troisième ne présentait souvent qu'un très-léger louche. Le passage de l'air terminé, on laisse déposer le carbonate de baryte et l'on prélève succes-

sivement, au moyen d'une pipette graduée, 5 centimètres cubes dans chacun des trois premiers tubes. Ces 15 centimètres cubes, réunis dans un verre, sont additionnés de quelques gouttes de tournesol très-sensible et saturés par la liqueur titrée d'acide sulfurique. Un simple calcul donne la proportion d'acide carbonique fixée. L'observation du thermomètre et du baromètre permet de ramener le volume de l'air à zéro et à 760 millimètres.

Des observations presque journalières ont été faites à Clermont-Ferrand, pendant les mois de juillet et d'août, soit sur une terrasse élevée d'une maison qui touche à l'entrée de la Limagne, soit dans la campagne, à quelques kilomètres de la ville.

Voici les moyennes des résultats obtenus dans diverses circonstances :

			Poids de l'acide carbonique par litre.	Volume pour 10,000 vol. d'air.
			mg.	
Sur la terrasse.		pendant le jour.	0,701	3,53
		pendant la nuit.	0,801	4,03
A la campagne.	loin de toute végétation. .	pendant le jour.	0,624	3,14
		pendant la nuit.	0,753	3,78
	sous l'influence de la végétation	pendant le jour. au soleil.	0,703	3,54
		pendant le jour. temps couvert.	0,825	4,15
		pendant la nuit.	1,290	6,49

Ces chiffres montrent : 1° que la proportion d'acide carbonique est un peu plus forte pendant la nuit que pendant le jour, c'est ce qui a été constaté déjà, notamment par Théodore de Saussure, qui a trouvé, sur 10,000 volumes d'air, 4 volumes pendant le jour et 4^{vol},3 pendant la nuit, et par M. Boussingault, qui a obtenu 3^{vol},9 pendant le jour et 4^{vol},2 pendant la nuit.

2° Que la proportion d'acide carbonique n'est pas sensiblement plus élevée à la ville qu'à la campagne, hors de l'influence directe de la végétation; toutefois il faut remarquer que la terrasse sur laquelle les observations ont été faites se trouve à une extrémité de la ville, et dès lors l'air analysé était peu influencé par son voisinage ; mais on sait aussi que M. Boussingault a constaté que l'air atmosphérique ne conte-

nait pas sensiblement plus d'acide carbonique qu'à la campagne.

3° Que, dans le voisinage des plantes à feuilles vertes en pleine végétation, la proportion d'acide carbonique varie notablement, suivant que ces parties vertes sont éclairées par le soleil, ou à l'ombre, ou qu'elles sont tout à fait dans l'obscurité, ce qui correspond à un fait bien connu de physiologie végétale.

4° Qu'une moyenne générale serait représentée de la manière suivante :

Poids de l'acide carbonique par litre d'air. . .	$0^{mg},814$
Volume pour 10,000 d'air.	$4^{vol},09$

Ces chiffres se rapprochent beaucoup de ceux que Th. de Saussure ($4^{vol},15$), Thenard ($4^{vol},0$), Verver ($4^{vol},2$), M. Boussingault ($4^{vol},0$) ont obtenus, mais sont notablement supérieurs à ceux que des savants allemands, M. F. Schulze ($2^{vol},9$) et M. Henneberg ($3^{vol},2$) ont trouvés dernièrement à Rostock et à la station de Weende.

Tous ces résultats se rapportent à l'air atmosphérique pris à la surface du sol, là où la végétation, les fermentations, les combustions produisent ou décomposent tour à tour l'acide carbonique; mais il était intéressant de savoir si la proportion de ce gaz dans l'air ne varierait pas avec l'altitude. Le voisinage du Puy-de-Dôme, célèbre par l'expérience mémorable de Pascal et qui va le devenir plus encore par la construction d'un Observatoire météorologique, sous la direction du savant professeur de la Faculté des sciences de Clermont, M. Alluard, a donné l'idée de cette recherche. J'ai donc dosé l'acide carbonique à peu près simultanément à Clermont-Ferrand, à une hauteur de 395 mètres au-dessus du niveau de la mer, au sommet du Puy-de-Dôme, élevé de 1,446 mètres, et au sommet du pic Sancy, qui mesure 1,884 mètres.

Le tableau suivant résume les résultats obtenus.

Dates.	Stations.	Altitude.	Température.	Hauteur barométr.	Poids d'acide carbon. par litre à 0° et à 760mm.	Volume pour 10,000 d'air à 0° et 760 mm.
		m.	o.	mm.	mg.	
26-28-30 août 1873.	Clermont-Ferrand.	395	25	725	0,623	3,13
27 août..	Sommet du Puy de-Dôme. . . .	1446	21	638	0,405	2,03
29 août..	Sommet du pic de Sancy. . . .	1884	6	578	0,342	1,72

La proportion d'acide carbonique diminue assez rapidement, comme on le voit, à mesure qu'on s'élève dans l'atmosphère, et ce résultat n'a rien d'étonnant lorsqu'on considère, d'une part, que c'est à la surface du sol que se produit l'acide carbonique et, de l'autre, qu'il est notablement plus lourd que l'air.

De l'influence des sulfates sur la production du goître, à propos d'une épidémie de goître observée dans une caserne à Saint-Étienne; par M. Bergeret.

Depuis 1857, j'ai été conduit à attribuer la production du goître, à Saint-Léger et aux environs, à la présence du sulfate de chaux dans les eaux potables; j'ai publié un mémoire à ce sujet, en 1865, dans la *France médicale*.

En 1865, je visitais Saxon-les-Bains; là je pus vérifier que l'eau gypseuse était bien réellement la cause du goître. En effet, avant 1835, tous les habitants de Saxon étaient goîtreux ou crétins. Or, avant 1835, les habitants buvaient une eau qui coule sur un banc de gypse d'une étendue de 8 à 10 kilomètres, situé de 200 à 300 mètres au-dessus du pays.

Je transcris ici une analyse quantitative que M. le professeur Brauns, de Sion, a bien voulu faire d'une eau que j'ai prise moi-même dans le torrent de la *Saugonaille*, au moment où elle sort, en jet, du banc de plâtre.

M. Brauns dit : « L'eau dont vous m'avez envoyé un échantillon con- « tient, par litre (1,000 grammes), 1gr,88 de substances fixes :

	gr.
« Sulfate de chaux.	1,02
« Sulfate de magnésie.	0,19
« Etc. »	

En 1835, les habitants de Saxon eurent l'heureuse idée d'amener dans leur village l'eau des *Mayens*, situés au-dessus du banc de plâtre. Depuis cette époque, le nombre des goîtreux a considérablement diminué; les enfants ne le sont plus, et, d'ici peu, la maladie aura probablement disparu.

J'arrive maintenant au goître épidémique de la caserne de Saint-Étienne. Il y en a aujourd'hui plus de deux cent cinquante cas. Ici l'eau n'y est pour rien, car la ville a l'eau la plus pure que l'on puisse imaginer; elle est trop pure; elle ne précipite ni par les sels de baryte, ni par ceux d'argent, ni par l'ammoniaque, etc.; les photographes s'en servent comme d'eau distillée; c'est de l'eau de pluie qui coule sur les roches primitives du mont Pilat. La cause de production du goître me paraît être ici l'excès des sulfates mis en circulation dans le sang par une détrophie musculaire exagérée, qui a l'exercice forcé pour cause. En effet, pour que la santé d'un adulte soit bonne, il faut que tous les jours, à la même heure, il ait le même poids, ainsi que le fait remarquer M. Chevreul dans sa *Méthode a posteriori* (p. 245). Ceci veut dire qu'il faut que les éléments anatomiques, les tissus, les organes, en un mot, reçoivent des principes assimilables en poids égal à celui qu'ils détruisent incessamment, pour entretenir la chaleur animale et pour produire le travail mécanique qu'on leur impose. Si la recette n'égale pas la dépense, il y a consomption, anémie. C'est ce qu'on observe sur les soldats goîtreux de la caserne, qui sont soumis à un travail exagéré et qui n'ont pas une alimentation en rapport avec la force qu'ils dépensent. Il y a là un phénoméne qui présente une certaine analogie avec ce qui s'est passé chez les ouvriers français lors de la construction du chemin de fer du Nord, et plus tard, dans l'usine Talabot, dans le Tarn.

D'un autre côté, on sait que, lorsqu'un muscle travaille avec force et continuité, ou lorsqu'il est soumis un certain temps à l'action d'un courant électrique continu, ce muscle, en brûlant sa propre substance, devient acide, et que les acides produits sont l'acide sulfurique et l'acide phosphorique, aux dépens du soufre et du phosphore que renferment les principes albuminoïdes. Dans les conditions de travail exagéré, un

homme a donc en circulation dans le sang une quantité anormale de sulfates, absolument comme s'il buvait des eaux plâtreuses.

C'est ce qui a lieu chez les soldats goîtreux de la caserne. M. le docteur Plaisant, un des médecins militaires, a eu l'obligeance de me donner, à plusieurs reprises, de l'urine des soldats goîtreux : 1° urine de soldats dont le goître débutait; 2° urine de soldats dont le goître était à la période d'état; 3° urine de soldats convalescents de goître. Pour la même quantité d'urine, dans tous les cas, j'ai mesuré, dans un long tube gradué, la quantité de précipité obtenu avec le chlorure de baryum. L'urine était toujours prise le matin, à jeun :

1° Urine normale.	8 à 10	divisions.
2° Urine du goître au début..	17 à 30	—
3° Urine de la période d'état.	19 à 35	—
4° Urine des convalescents.. .	10 à 15	—

Ainsi c'est à la période d'état que la quantité des sulfates est maximum; il y en a 3 à 4 fois plus qu'à l'état normal. C'est ensuite l'urine du début, puis celle des convalescents.

De l'ensemble de ces faits il semble résulter que le goître se développe, soit que les sulfates viennent du dehors, avec l'eau ingérée, soit qu'ils naissent dans l'organisme par désassimilation exagérée des muscles.

Dans le goître épidémique, le traitement se déduit rationnellement des causes : repos, toniques à l'intérieur et à l'extérieur; réparations sanguines, fer et chlorure de sodium; aliments d'épargne. Les iodures ne peuvent qu'être nuisibles au début et comme préventifs; ils ne doivent être employés qu'à la fin du traitement, si le goître ne cesse pas spontanément.

Recherches sur l'acide tribromacétique; par M. H. Gal.

Dans l'étude que j'ai faite, en 1863, des dérivés bromés du bromure d'acétyle, j'eus occasion de préparer une certaine quantité d'acide tribromacétique et d'indiquer quelques propriétés de ce nouveau composé. Le procédé dont je fis usage à

cette époque est d'une application difficile; désireux de me procurer cette substance en plus grandes proportions pour des recherches ultérieures, j'ai pensé à oxyder le bromal hydraté par l'acide azotique fumant. M. A. Clermont ayant obtenu, par nn procédé analogue, l'acide trichloracétique en grande quantité, il y avait lieu d'espérer que l'action de cet oxydant sur l'hydrate de bromal conduirait à un résultat analogue; c'est en effet ce que l'expérience a démontré.

Le bromal hydraté se dissout dans l'acide nitrique fumant en produisant un abaissement considérable de température. Lorsque la dissolution est complète et qu'on soumet le liquide à l'action de la chaleur, il ne tarde pas à se dégager des vapeurs rutilantes qui deviennent de plus en plus abondantes; il est même nécessaire d'enlever la source de chaleur pour éviter une réaction trop vive; l'attaque se continue d'elle-même. Lorsqu'il ne se produit plus de vapeurs nitreuses, on abandonne au refroidissement la liqueur qui se prend en une masse cristalline. Les cristaux sont jetés sur un entonnoir; lorsqu'ils sont bien égouttés, il suffit de les redissoudre dans de l'eau froide et d'abandonner la dissolution à une lente évaporation pour obtenir l'acide tribromacétique tout à fait pur. Celui-ci se présente alors sous la forme de prismes obliques à base rhombe, de fort grande dimension. Ce corps n'est pas déliquescent et peut se conserver à l'air libre.

L'analyse de ce produit a fourni les résultats suivants :

2^{gr},180 de matière, brûlés par l'oxyde de cuivre, ont donné naissance à 0,680 d'acide carbonique et à 0,075 d'eau.

0,201 de substance, chauffés avec la chaux vive, ont produit, avec l'azotate d'argent, un précipité de 0,414 de bromure de ce métal.

Ces nombres conduisent à la composition centésimale suivante :

C.	8,05
H.	0,37
Br.	87,6

L'acide tribromacétque exige :

C.	8,7
H.	0,33
Br.	87,5

Cet acide s'éthérifie avec la plus grande facilité; il suffit de le chauffer avec l'alcool pour obtenir, immédiatement après l'addition d'une quantité convenable d'eau, un produit plus lourd que ce liquide et qui n'est autre que l'éther tribromacétique.

En présence des alcalis et sous l'action de la chaleur, le nouvel acide se décompose rapidement en donnant naissance, comme je l'ai déjà indiqué, à du bromoforme et à du carbonate de la base employée, d'après l'équation

$$C^4HBr^3O^4 + 2(MO, HO) = C^2HBr^3 + 2(MO, CO^2) + 2HO.$$

Cette réaction est tout à fait comparable à celle que fournit l'acide trichloracétique dans les mêmes circonstances, et que M. Dumas a fait connaître depuis longtemps.

L'acide tribromacétique est un acide très-énergique; on peut cependant le toucher sans inconvénient avec les doigts lorsqu'il est bien sec; il n'en est plus de même lorsqu'il est humide : il détermine alors sur les points de la peau où le contact a lieu une forte inflammation qui amène le soulèvement de l'épiderme.

Les sels que forme cet acide ont une grande tendance à cristalliser. J'ai obtenu, entre autres, un sel de baryte sous la forme de longues aiguilles ayant plusieurs centimètres de longueur, et un sel de cuivre constitué par des prismes volumineux, qui paraît isomorphe avec l'acétate de ce métal. L'étude de ces composés et des autres tribromacétates fera l'objet d'une prochaine communication.

Sur le sucre contenu dans les feuilles de vigne ; par M. A. Petit.

Dans une note précédente, j'ai indiqué que les feuilles de vigne contiennent de 20 à 30 grammes de glucose par kilogramme, et une quantité d'acide variant de 13 à 16 grammes.

En poursuivant ces recherches, j'ai constaté que l'acide tartrique entre pour un tiers environ dans l'acidité totale, et que

la plus grande partie de cet acide s'y trouve à l'état de crème de tartre.

Le sucre de raisin est entièrement composé de sucre interverti, sans mélange de sucre de canne. M. Buignet a trouvé son pouvoir rotatoire égal à — 26°.

L'examen des feuilles de vigne m'a prouvé qu'elles renferment, outre le sucre interverti, une quantité très-notable de sucre non réducteur. Le dosage par la liqueur de Fehling, avant et après l'interversion par les acides et les rotations polarimétriques, montre que ce sucre non réducteur est du sucre de canne. Après l'action des acides, le pouvoir rotatoire est sensiblement égal à — 26°.

J'ai obtenu des liqueurs absolument limpides et incolores. en traitant à plusieurs reprises par le charbon animal, qui absorbe aussi très-rapidement le tannin contenu dans les feuilles. Je citerai seulement deux expériences :

Dans la première, 1 kilogramme de feuilles m'a donné

	gr.
Sucre de canne................	9,20
Glucose....................	26,55

Dans la seconde, j'ai opéré plus rapidement, afin d'éviter la transformation du sucre de canne en glucose, et, par kilogramme de feuilles, j'ai obtenu les chiffres suivants :

	gr.
Sucre de canne................	15,80
Glucose....................	17,49

Les feuilles de cerisier et de pêcher contiennent également un mélange de sucre de canne et de glucose.

Dans un de mes essais, 1 kilogramme de feuilles de pêcher contenait

Sucre de canne............	33 grammes.
Glucose................	12 —

Phylloxera vastatrix. — MM. Cornu, Faucon, Petit, Beaune, Peyrat, Dessailly et d'autres agriculteurs ont publié de nombreuses recherches sur les moyens de détruire le *Phylloxera vastatrix*. On a proposé de donner à la vigne une vigueur

qui lui permette de résister davantage à son ennemi, en la nourrissant fortement par des engrais azotés, comme les guanos, les urines, etc. Mais M. Cornu, qui a publié de remarquables travaux sur cette question, déclare « que les moyens culturaux, les engrais employés *seuls* ne peuvent pas, et pour des *raisons parfaitement sûres*, fournir le remède propre à combattre avec succès la maladie des vignes. On voit encore, ajoute-t-il, beaucoup trop d'habiles cultivateurs, égarés par des opinions sans base, se lancer dans des essais coûteux, dont l'insuccès définitif peut être prédit. »

M. Faucon a proposé de tuer le puceron par une immersion qui a l'avantage de fournir à la vigne des sucs abondants, aussi il partage l'opinion de M. Cornu. MM. Peyrat, Desailly et d'autres viticulteurs ont recommandé divers insecticides, tels que le sulfure de carbone, l'insecticide Peyrat, les eaux de condensation des usines à gaz, le goudron, l'ingrédient Dessailly pour le chaulage des grains, etc. La viticulture paraît donc suffisamment armée pour combattre ce fléau. La prochaine campagne nous fera sans doute connaître quel est le meilleur moyen à employer.

On a observé que le *Phylloxera* aptère des racines de la vigne se transforme en *Phylloxera* ailé des feuilles et que l'un dérive de l'autre, mais sans pouvoir préciser dans quelles conditions cette transformation s'opère. L'insecte aptère ne peut se mouvoir qu'avec une certaine lenteur sur le sol, tandis que l'insecte ailé peut s'élever dans l'air et être transporté par le vent à de grandes distances; la propagation de la maladie de la vigne devient alors rapide.

M. Cornu a remarqué que les *Phylloxera* aptères jeunes placés à la surface du sol grimpent le long du cep de vigne et parviennent aux plus jeunes feuilles, sur lesquelles ils se fixent. Au bout de quelque temps ils se transforment en *Phylloxera* ailés. Les insectes adultes, au contraire, placés sur des feuilles, se laissent tomber verticalement sur le sol et pénètrent jusqu'aux radicelles où ils puisent leur nourriture.

M. Cornu a étudié les mues de l'insecte. Lorsqu'il vient de muer, il est d'un jaune vif, couleur de soufre. Peu après, il

devient verdâtre et enfin un peu brun. A mesure que la teinte jaune disparaît, des tubercules se montrent.

Quand ils sont sur le point de dépouiller leur ancienne peau, les insectes arrachent leur suçoir implanté dans le tissu de la racine; on les voit s'allonger et porter à droite ou à gauche la partie postérieure de leur corps. C'est par la partie antérieure que se rompt la membrane de l'œuf lors de l'éclosion. La mue est un moyen de se débarrasser de l'ancienne peau qui gêne l'accroissement de l'animal.

La peau est généralement placée dans la position de l'insecte, les pattes étendues, mais les parties latérales se sont rapprochées et appliquées l'une contre l'autre, la fente qui a livré passage à l'animal restant béante. Une fois la mue accomplie, l'insecte a recouvré une certaine agilité dont il use quelquefois pour s'éloigner de l'endroit qu'il avait choisi d'abord.

Les mues de l'insecte aptère sont au nombre de trois; les dépouilles se distinguent assez aisément les unes des autres. La plus nette est la première qu'on reconnaît avec la plus grande facilité aux poils robustes et très-développés qui garnissent les antennes et les pattes, à la forme des antennes qui sont beaucoup plus grosses que les autres. La deuxième et la troisième dépouille sont assez semblables; les antennes sont colorées en noir, beaucoup plus coniques et pourvues de poils bien plus courts. Les trois mues paraissent s'effectuer à cinq jours d'intervalle chacune. Cependant M. Cornu a observé des intervalles plus rapprochés.

Quelques observations permettent d'affirmer que ces insectes peuvent rester sans nourriture après leur éclosion, pendant trois ou quatre jours. Depuis l'éclosion de l'insecte jusqu'à sa ponte l'intervalle serait de quinze à vingt-quatre jours.

Action des substances dites antiseptiques sur le virus charbonneux; par M. Davaine. — M. Davaine a recherché quelle est l'action sur le virus charbonneux de divers agents auxquels on donne le nom d'*antiseptiques*.

Il importe de rappeler d'abord que le cobaye étant tué

constamment par une quantité de sang charbonneux frais inférieure à 1/100,000 de goutte, lorsqu'on la lui injecte sous la peau avec la seringue de Pravaz, cet animal peut servir de réactif pour déterminer l'existence du virus charbonneux. Si donc on mêle avec de l'eau 1/100, 1/1,000, 1/10,000 de sang charbonneux et si l'on ajoute à cette eau la substance dont on veut connaître l'action antiseptique, il suffit, après un certain temps de contact, d'injecter sous la peau d'un cobaye une seule goutte de ce liquide pour obtenir le résultat cherché. En effet si l'animal continue de vivre, c'est que le virus a été détruit par la substance antiseptique; il mourra, au contraire, si le virus est resté intact.

L'auteur a démontré, après plusieurs expériences successives, que l'action antiseptique de l'*acide chromique* sur le virus charbonneux s'arrête au 6/1,000, et que l'action de l'*acide chlorhydrique* est inférieure à celle de l'acide chromique.

La puissance antiseptique de diverses substances peut être représentée par les chiffres suivants :

L'*ammoniaque* 1/200, le *silicate de soude* 1/150, la *potasse caustique* 1/275, le *chlorure d'oxyde de sodium* 1/600, le *vinaigre ordinaire* 1/200, le *permanganate de potasse* 1/250, l'*acide sulfurique* 1/3,000, l'*acide phénique* 1/200, une *solution d'iode iodurée* 1/10,000.

Sur la purification du gaz hydrogène; par M. VIOLLETTE. — Outre l'hydrogène arsénié et l'hydrogène sulfuré, quelques chimistes pensent que l'hydrogène carboné accompagne constamment l'hydrogène obtenu par l'action de l'acide sulfurique pur sur le zinc du commerce.

L'hydrogène a été purifié, comme le conseille M. Dumas, en le faisant passer d'abord dans une série de tubes de 1 mètre de longueur, contenant des colonnes de nitrate de plomb, sulfate d'argent, potasse caustique, pierre ponce imprégnée d'acide sulfurique concentré, puis dans un tube à boules contenant une solution limpide de baryte (servant de témoin), enfin dans un tube renfermant de l'acide sulfurique concentré. Ainsi purifié,

le gaz se rendait dans un tube à combustion contenant de l'oxyde de cuivre maintenu au rouge; l'eau était condensée et les gaz passaient ensuite dans un tube de Liebig contenant de l'eau de baryte limpide, séparée de l'atmosphère par un tube plongeur.

Lorsque le tube à combustion était porté au rouge, on y faisait passer de l'air privé d'acide carbonique, avant d'adapter le second tube de Liebig, afin de brûler les poussières.

L'auteur constata dans ses premières expériences que l'eau de baryte se troublait dans le second tube de Liebig et que l'eau provenant de la combustion présentait une réaction fortement acide; l'acidité était due à des composés oxygénés du sélénium, provenant de l'oxyde de cuivre. Mais ayant employé de l'oxyde de cuivre parfaitement pur, l'eau de baryte du tube avait conservé toute sa limpidité.

L'hydrogène purifié, comme l'a indiqué M. Dumas, ne contient donc pas d'hydrogène carboné. Mais si l'on remplace le zinc par le fer ou la fonte, on observe que l'eau de baryte se trouble fortement; il se produit donc des carbures d'hydrogène qui ne peuvent être absorbés par les réactifs ordinaires employés pour la purification du gaz hydrogène.

M. Viollette se propose de rechercher si le charbon existe réellement dans le zinc.

Recherches sur l'absorption de l'ammoniaque par les solutions salines; par M. Raoult. — Les expériences de M. Raoult montrent que le coefficient de solubilité de l'ammoniaque, dans les solutions de potasse et de soude, est moindre que dans l'eau pure, et d'autant moindre que ces solutions sont plus concentrées. Par exemple, à la température de 16° et sous la pression de 760 millimètres, 100 centimètres cubes d'eau peuvent dissoudre 60 grammes d'ammoniaque, tandis que 100 centimètres cubes d'une solution renfermant 24gr,25 de potasse anhydre n'en peuvent absorber que 30 grammes, c'est-à-dire la moitié.

Sous le même volume et dans les mêmes circonstances, les dissolutions de nitrate de soude et de nitrate d'ammoniaque

absorbent autant d'ammoniaque que l'eau ; mais tandis que le nitrate de soude anhydre n'absorbe point trace d'ammoniaque, le nitrate d'ammoniaque anhydre en absorbe des quantités considérables.

Les solutions de nitrate de chaux absorbent, sous le même volume, plus d'ammoniaque que l'eau.

Relativement à l'influence du degré de concentration des liquides sur la quantité d'ammoniaque absorbée, l'auteur a observé une loi générale qu'il formule ainsi : LA DIFFÉRENCE *entre le coefficient de solubilité de l'ammoniaque dans l'eau et dans des solutions plus ou moins concentrées d'un même sel, est proportionnelle au poids de sel contenu dans un volume constant de liquide.*

De l'exhalation aqueuse des plantes dans l'air et dans l'acide carbonique; par M. BARTHÉLEMY. — L'auteur a employé, pour ses recherches, la méthode d'absorption par les substances chimiques. La partie feuillée de la plante était engagée sous une cloche lutée avec soin ; on avait introduit en même temps un poids suffisant de chlorure de calcium taré à l'avance et, pour que la plante se trouvât dans les mêmes conditions que dans une masse d'air indéfinie, on avait le soin de mettre sous la cloche une très-petite quantité de bicarbonate de soude, dont la dissociation suffisait à donner à la plante la quantité d'acide carbonique qu'elle trouve dans l'air. Un thermomètre intérieur donnait la température de l'air de la cloche.

Il résulte des expériences de l'auteur :

1° Qu'une plante placée dans les mêmes conditions émet, pendant vingt-quatre heures, une quantité constante de vapeur d'eau, qu'il appelle le *régime*;

2° Que le *régime* se modifie suivant la quantité d'eau que les racines reçoivent, qu'il diminue avec la température et qu'il est plus grand pour les feuilles jeunes que pour les feuilles vieilles;

3° Que lorsque la cloche contient de l'acide carbonique sec, la quantité d'eau rejetée par les feuilles baisse et devient

moindre que celle qui est absorbée par les racines, surtout si la plante est au moment de son développement;

4° Qu'un grand nombre de plantes sécrètent, au moment de leur plus grand développement, des gouttelettes liquides pendant la nuit.

L'exhalation aqueuse, suivant M. Barthélemy, peut se faire de trois manières : 1° par exhalation insensible et par toute la surface cuticulaire, au moyen d'une véritable dyalise gazeuse; 2° par une émission brusque de gaz saturés qui s'échppent par des stomates, lorsque la plante est soumise à une élévation rapide de température, surtout sous une cloche; 3° par exsudation accidentelle. L'auteur pense que la chaleur exerce une grande influence sur cette fonction et que, à température égale, l'acide carbonique, en présence de la lumière, a pour effet de diminuer l'évaporation.

Méthode de dosage du sucre au moyen du fer; par M. Riffard. — On sait que le sucre, comme l'acide tartrique, l'acide malique, l'acide citrique et l'albumine, possède la propriété d'empêcher la précipitation du fer. Si le sucre et le fer se trouvent en dissolution dans un certain rapport, on obtient, après saturation par l'ammoniaque, un composé sucro-ferrique ammoniacal d'une belle couleur rouge qui reste soluble dans la liqueur, pourvu qu'elle ne contienne aucun des métaux alcalino-terreux.

L'auteur a appliqué au sucre la méthode de dosage de l'acide tartrique proposée par M. Juette. Mais il importe de faire remarquer qu'en chauffant pendant longtemps à 100° une solution neutre ou acide de perchlorure de fer cristallisé, 100 milligrammes de fer exigent pour rester en dissolution, en présence de l'ammoniaque, 2gr,710 de sucre; si, au contraire, on prépare la solution en dissolvant simplement dans l'eau pure du perchlorure de fer cristallisé, sans addition d'acide, 100 milligrammes de fer n'exigent que 2gr,587 de sucre pour rester en dissolution. La liqueur est, dans ce cas, d'une limpidité parfaite et durable. Si, au contraire, on ajoute une quantité moindre de sucre, la liqueur est louche et laisse déposer du peroxyde de fer.

Pour doser le sucre par ce procédé, on dissout $25^{gr},870$ du sucre à essayer, on ajoute quelques gouttes d'oxalate d'ammoniaque pour précipiter la chaux, on filtre et l'on complète un volume de 250 centimètres cubes, on prélève 25 centimètres cubes et, suivant le nombre *n* de centièmes de sucre pur renfermé dans l'échantillon, on ajoute *n* centièmes de fer qui resteront dissous. On arrivera donc à avoir, dans deux essais, des résultats différents, savoir :

Avec *n* milligrammes de fer, solution limpide;

Avec $n+1$ — précipité,

n étant le nombre de centièmes de sucre que contient l'échantillon.

L'action du sucre interverti étant plus forte que celle du sucre cristallisable, l'auteur recommande d'agiter à froid le sucre à essayer avec de l'alcool à 95° et de filtrer ensuite la liqueur. Le sucre interverti se dissout et on le sépare ainsi du sucre cristallisable.

M. Riffard assure que ce procédé fournit des résultats identiques à ceux du saccharimètre. P.

REVUE PHARMACEUTIQUE.

Nouvelle falsification du quinquina; par M. BERNATZIK. — M. Bernatzik signale une nouvelle falsification des quinquinas, qui consiste à arroser des quinquinas sans valeur avec une solution alcoolique ou acétique de quinoïdine. L'examen chimique de ces quinquinas conduit à des chiffres énormes pour la contenance en alcaloïdes. Un échantillon, analysé par l'auteur, a donné 5,92 p. 100 de bases, au lieu de 1,24 à 3,45 p. 100 qu'indique M. de Vry. Ces quinquinas ne peuvent pas, par l'examen extérieur, se distinguer des quinquinas non falsifiés. L'échantillon examiné par l'auteur se rapportait au type (*cortex chinæ fuscus*, de Java) de la collection de l'Institut de Vienne. Il était formé des plus jeunes rameaux de *Cinchona calysaya*, de Weddel, et de *Cinchona officinalis*, de

Linné. C'étaient des tuyaux longs d'environ 42 centimètres, larges de 1 centimètre à 2 centimètres et demi et épais de 1 millimètre et demi.

Voici le procédé que conseille M. Bernatzik pour l'essai rapide et préliminaire de ces quinquinas dont la substance seule est imprégnée de solutions d'alcaloïdes.

On examine avec soin à la loupe tous les points suspects. On brise les extrémités des longs morceaux; les petits tuyaux minces enroulés sont aussi brisés pour examiner leur surface intérieure. Le tout est réduit en fragments de 1 centimètre au plus, qu'on mélange bien. On en pèse 5 grammes, qu'on introduit dans une éprouvette, et on les tasse bien au moyen de secousses. On y verse assez de chloroforme pour que tous les morceaux soient couverts. On laisse macérer une demi-heure en agitant de temps en temps, et l'on filtre.

On évapore la liqueur à siccité sur un verre de montre. Le résidu est mouillé avec une, deux ou trois gouttes d'acide chlorhydrique, au moyen d'une baguette de verre; on le triture avec un peu d'eau, puis avec une plus grande quantité (de 1 à 3 centimètres cubes). On filtre et on lave encore le filtre avec 1 centimètre cube d'eau distillée. S'il y a de la quinoïdine, la liqueur est plus ou moins colorée en jaune brun, tandis que l'absence de coloration montre l'absence d'alcaloïde. La moitié du liquide filtré est mêlée avec de l'eau chlorée ou un chlorure décolorant neutralisé par l'acide chlorhydrique; on y ajoute de l'ammoniaque; il se manifeste alors la couleur vert émeraude des isomères de la quinine. Quelquefois on obtient un précipité vert floconneux qui se dissout dans un excès d'ammoniaque avec la même coloration vert émeraude. Si l'on met trop d'eau chlorée, on n'obtient qu'une coloration jaune. L'autre moitié de la liqueur filtrée est additionnée de soude caustique, il se fait un trouble laiteux ou un précipité caséeux qui se dissout par l'agitation avec de l'éther.

Si les fragments de quinquina traités comme précédemment n'ont pas donné de quinoïdine, on les dessèche avec du papier à filtrer, on les traite par l'eau distillée froide qui dissout les sels de quinoïdine introduits (soit acétate); au bout d'une demi-heure, on filtre, on a une liqueur colorée avec des

écorces falsifiées, à peu près incolore avec les écorces naturelles. L'hydrate de soude donne un trouble ou un précipité qui disparaît avec l'éther.

Dans le cas où les écorces auraient été peu falsifiées ou bien si une partie des sels de quinoïdine ajoutée s'était perdue par l'hygroscopicité, on réunit les produits des deux modes de traitement.

Enfin, pour le cas où la falsification aurait été faite par un sel insoluble, il convient de traiter un autre échantillon avec de l'eau acidulée par 1 p. 100 d'acide sulfurique ou chlorhydrique; au bout de quelques minutes, les alcaloïdes adhérents à la surface sont dissous. Dans ce cas, le précipité formé par la soude contient de la cinchonine isomère et ne se dissout pas complétement dans l'éther. Le chlore et l'ammoniaque ne doivent pas donner de coloration vert émeraude, autrement la cinchonidine ne serait pas complétement exempte de quinoïdine.

Les mêmes procédés peuvent s'appliquer au cas où les écorces seraient falsifiées par la cinchonine et la cinchonidine en solution alcoolique ou acétique.

Nouvelles études sur le coaltar pulvérulent au charbon; par M. MAGNES-LAHENS. — L'usage du coaltar pulvérulent (1) a pris peu à peu de l'extension à Toulouse, et il est passé des hôpitaux dans la clientèle privée des médecins. Pour le préparer M. Magnes-Lahens propose le procédé suivant :

Poudre de charbon de bois passée au tamis de crin fin.. .	1000
Coaltar récent et très-fluide.	500

On met en réserve un dixième de la poudre de charbon et l'on verse le restant dans une grande terrine de faïence; on fait couler le coaltar à très-petit filet sur le charbon et l'on agite sans cesse et dans tous les sens avec une spatule pour rendre la division du coaltar aussi complète que possible; on passe alors le mélange sur un crible de toile métallique à farine de lin. On divise les grumeaux restés sur le crible avec le quart de

(1) Voir t. XIII, 4e série, p. 44.

charbon gardé en réserve et l'on procède à un second tamisage. On continue les mêmes manipulations jusqu'à ce que tout le charbon ait été employé et qu'il ne reste plus de grumeaux sur le crible. Tous les produits partiels du tamisage sont exactement mêlés et renfermés de suite dans des bocaux qu'on bouche avec soin.

Ce coaltar pulvérulent se présente sous l'aspect d'une poudre légère et poreuse; son maniement est aussi commode que celui du coaltar pur l'est peu; il ne tache ni les doigts ni le linge, un simple lavage à l'eau froide l'enlève aisément de la surface des plaies. Il absorbe les gaz avec avidité et cède à l'air et à l'alcool ses principes antiseptiques plus abondamment et avec plus de facilité que le coaltar non additionné de charbon; ces qualités le rendent propre, soit au pansement des plaies, soit à la désinfection de l'air des hôpitaux et des amphithéâtres, soit à la préparation des liqueurs désinfectantes.

Le nombre des liqueurs désinfectantes à base de coaltar ou de ses dérivés est considérable. Cependant M. Magnes-Lahens propose une nouvelle liqueur désinfectante, laquelle aurait, d'après ce pharmacien distingué, l'avantage d'être d'une préparation plus simple, plus rapide, plus économique et aussi efficace d'ailleurs que les liqueurs qui sont vantées aujourd'hui.

Voici sa formule :

Coaltar pulvérulent.	100
Alcool à 46° C..	400

On laisse macérer pendant quelques heures dans un flacon bouché en agitant de temps en temps, et l'on filtre.

La liqueur qui résulte de ce mode de préparation est limpide et d'une teinte dorée; elle se maintient longtemps dans cet état sans éprouver aucune altération.

Il convient de l'employer telle que la formule la donne, dans le pansement de la plupart des plaies de mauvaise nature; on peut cependant l'additionner d'une proportion plus ou moins grande d'eau, pour en mitiger l'action. Quand on l'additionne d'eau elle devient lactescente mais il ne se produit jamais dans son mélange avec l'eau, même après plusieurs heures, ni flocons volumineux, ni caillots consistants qui puissent nuire à son application.

Sur l'iodure de fer citro-potassique; par M. CREUSE. — Pendant un certain nombre d'années le fer métallique et les protosels ont été à peu près exclusivement employés en thérapeutique, mais depuis la découverte du pyrophosphate de fer citro-ammoniacal, les sels de sesquioxyde de fer sont peu à peu rentrés en faveur.

Suivant M. Creuse, tous les sels de sesquioxyde de fer sans exception, solubles ou insolubles, forment des combinaisons avec les citrates, tartrates et oxalates alcalins. Ces sels, qui sont verts, sont tous solubles dans l'eau et presque insolubles dans l'alcool ; ils n'ont pas de saveur ferrugineuse, sont parfaitement stables et peuvent être ajoutés aux préparations de quinquina sans décomposition. Les divers réactifs, à l'exception de l'acide sulfhydrique, n'y décèlent pas la présence du fer.

L'iodure de fer citro-potassique est, d'après M. Creuse, le plus important de la série; voici comment on l'obtient :

Un équivalent d'iode (126,3) est combiné avec une quantité suffisante de fer métallique pour le tranformer en iodure, et l'on ajoute à la solution filtrée un demi-équivalent d'iode; d'un autre côté, un équivalent d'acide citrique (201) dissous dans l'eau. est saturé exactement par la potasse, et le citrate ainsi obtenu est ajouté peu à peu à la solution du sesquiiodure de fer, qui perd peu à peu sa couleur rouge foncé et devient d'un beau vert-pomme au moment où la dernière goutte de citrate alcalin y est versee. A ce moment, toute odeur d'iode et toute saveur ferrugineuse ont disparu, la solution ne colore pas le papier amidonné et ne précipite ni par le tannin ni par le ferrocyanure de potassium. On peut l'évaporer ensuite à l'aide d'une douce chaleur et d'une légère agitation, et l'on obtient une masse verte formée de très-petits cristaux aciculaires présentant tant soit peu l'aspect de choux-fleurs.

Ce sel est insipide, très-stable, excepté lorsqu'il est exposé à l'action directe des rayons solaires, et il peut se prêter à toutes les formes pharmaceutiques.

Les différents citrates alcalins peuvent remplacer le citrate de potasse, et l'on peut aussi obtenir des combinaisons analogues avec les tartrates, oxalates et malates alcalins. On peut encore combiner aux citrates alcalins le sesquichlorure de fer, ainsi que le sesquisulfate et le sesquinitrate. (*Journ. Amér.*)

Potion au tannate de quinine contre la cholérine.

	gr.
Tannate de quinine..............	1,00
Sirop de fleurs d'oranger..........	30,00
Sirop de menthe................	20,00
Vin de Malaga..................	30,00
Eau de tilleul..................	160,00
Mucilage de gomme adraganthe......	Q. S.

A prendre par cuillerée à bouche toutes les demi-heures.

Pilules au tannate de quinine contre la cholérine.

	gr.
Tannate de quinine..............	1,00
Extrait d'opium.................	0,05

Pour 10 pilules. Une tous les quarts d'heure. T. G.

SÉANCE DE LA SOCIÉTÉ DE PHARMACIE DE PARIS DU 3 DÉCEMBRE 1873.

Présidence de M. Grassi.

La correspondance manuscrite comprend :

1° Une lettre de M. Guilliermond, membre correspondant de la Société, sur une question de priorité relative aux cachets médicamenteux préparés par M. Limousin;

2° Une lettre de M. Stan. Martin concernant l'arrosage des plantes au moyen des eaux des égouts de Paris. Revenant sur l'opinion qu'il avait exprimée dans une des dernières séances, notre collègue reconnaît, avec M. Grassi, que les sels ammoniacaux ne portent aucune atteinte au développement du sucre dans les plantes saccharigènes, et que les chlorures alcalins sont seuls nuisibles.

M. Mialhe fait remarquer que si les chlorures alcalins nuisent, en effet, au développement de la matière sucrée, c'est spécialement sur le sucre de canne que se porte leur action et non sur le glycose, et il ajoute que ce sont les alcalis qui empêchent la production de ce dernier sucre.

M. Stan. Martin dépose sur le bureau un bel échantillon de

carbonate et sulfate de cuivre naturels de Suède, et une galène contenant du plomb, du zinc, du fer et de l'argent, provenant d'une mine récemment découverte près de Lodève (Hérault) et sur laquelle les ingénieurs fondent de grandes espérances.

La correspondance imprimée comprend :

Une brochure anonyme intitulée : *Médecins et pharmaciens militaires ;* une brochure de M. Cauvet, pharmacien en chef de l'hôpital militaire de Constantine, intitulée : *Examen et analyse de café de chicorée et de café moulu ;* une brochure de M. Duval ayant pour titre : *De la mutabilité des germes microscopiques*. Ce travail est la suite et le complément de la thèse que le même auteur a présentée, il y a quatre ans, à l'École de pharmacie, et qui lui a valu le prix des thèses de la Société ; un numéro du Journal de Philadelphie ; douze numéros de la Revue pharmaceutique de Porto, envoyés par M. Andrade et offerts par M. Baudrimont : M. le président remercie M. Andrade, au nom de la Société, de l'envoi de cette revue ; l'Art dentaire ; trois numéros de la Réforme pharmaceutique qui se publie à Madrid ; un numéro du Journal des sciences appliquées publié à Londres par M. Simmunds ; l'Écho médical ; deux numéros du Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux ; un numéro du Journal de pharmacie et de chimie.

L'ordre du jour appelle les élections pour le renouvellement du bureau : M. Planchon est élu vice-président, et M. Duquesnel secrétaire annuel pour l'année 1874.

M. Buignet, réélu par acclamation dans les fonctions de secrétaire général, remercie la Société de ce nouveau témoignage de sympathie et de confiance. J'aurais été heureux, dit-il, que la Société de pharmacie, qui m'a honoré de ses suffrages pendant dix-huit années, voulût bien aujourd'hui, et dans son propre intérêt, les reporter sur un membre plus jeune, moins chargé d'occupations et plus libre de donner aux affaires de la Société tout le temps qu'elles exigent. Mais je reconnais que le choix d'un secrétaire général ne peut se faire à l'improviste et dans le cours d'une séance. Je crois donc de mon devoir d'accepter la prorogation qui m'est offerte, tout en exprimant la crainte de ne pouvoir conserver mon mandat pendant la période que le règlement assigne à sa durée.

M. Baudrimont, réélu aussi par acclamation dans les fonctions d'archiviste, remercie également la Société, et demande que les membres qui doivent être désignés pour vérifier les comptes du trésorier soient aussi chargés de prendre connaissance de l'état des archives. MM. Vuaflart et Tassart sont désignés par M. le président pour remplir cette double mission.

L'ordre du jour appelle la discussion du programme relatif aux examens à faire subir aux élèves stagiaires.

M. Lebaigue voudrait que, pour assurer l'accord entre la Société de pharmacie et la Société de prévoyance, les commissaires de cette dernière société fussent admis à prendre part à la discussion.

M. Blondeau, rapporteur, fait remarquer que les statuts ont été rédigés en commun, qu'il y a entente complète entre les deux commissions, et qu'on peut procéder immédiatement à la discussion des articles.

L'article 1er est adopté après une modification qui consiste à remplacer les mots *diplôme de capacité* par les mots *certificat d'aptitude*.

L'article 2, qui exige des candidats le diplôme de bachelier ou le certificat de grammaire, donne lieu à une longue discussion.

M. Delpech ne voit pas pourquoi l'on exigerait ces garanties littéraires. Ce serait vouloir priver du bénéfice de l'examen un certain nombre d'élèves déjà habitués à la pratique des manipulations pharmaceutiques et qui, pour une raison ou pour une autre, auraient remis au moment de leurs études théoriques l'acquisition du diplôme de bachelier ou du certificat de grammaire. M. Delpech pense que, pour les élèves qui se trouveraient dans ces conditions, l'examen pourrait comprendre une composition en français.

M. Gobley pense que l'on doit admettre à l'examen dont il s'agit tous les jeunes gens qui voudront bien s'y présenter, le but de son institution étant de fournir aux pharmaciens des aides sur lesquels ils puissent compter pour la partie pratique de la profession.

M. Regnauld partage entièrement l'opinion de M. Gobley. Il considère les garanties exigées par le programme comme des

entraves prématurées toujours nuisibles au début d'une carrière. Vauquelin, Sérullas n'ont jamais possédé ces titres littéraires, et n'en ont pas moins été de grands chimistes. N'excluons personne, dit notre collègue; ne soyons pas plus sévères que l'Assistance publique qui, pour le concours de l'internat en pharmacie dans les hôpitaux, n'exige pas d'autre condition que celle de trois années de stage.

M. Poggiale approuve les garanties exigées par l'article 2. Les pharmaciens doivent désirer n'admettre chez eux que des aides instruits, bien élevés; et les études classiques sont incontestablement la première condition du développement intellectuel et moral. Les hommes remarquables dont M. Regnauld a cité les noms sont de brillantes exceptions qui ne sauraient infirmer la règle. M. Poggiale ne considère pas comme élèves en pharmacie des jeunes gens qui, à l'âge de dix-huit à dix-neuf ans et après deux années de stage, ne sont pas pourvus du certificat de grammaire. Pour lui, ce sont des garçons de laboratoire, quelquefois très-utiles sans doute, mais ne pouvant pas, en général, se présenter aux examens de pharmacien. MM. Delpech et Regnauld, ajoute M. Poggiale, proposent de soumettre les élèves stagiaires à des épreuves littéraires, mais rien ne prouve mieux la nécessité du certificat de grammaire. La Société de pharmacie ne doit rien négliger pour élever le niveau scientifique et littéraire des pharmaciens.

MM. Roucher et Dubail parlent dans le même sens que M. Poggiale.

M. Blondeau fait remarquer que les garanties inscrites dans l'article 2 ont été réclamées par la Société de prévoyance, et il s'étonne que l'idée de les supprimer puisse venir de la Société de pharmacie, dont les préoccupations sont ordinairement plus scientifiques que professionnelles. Pour lui, il pense que l'article de la commission doit être maintenu dans toute son intégrité. Ne rien exiger des élèves qui sollicitent le certificat d'aptitude, c'est vouloir abaisser la profession en y faisant entrer des jeunes gens incapables et d'une instruction tout à fait rudimentaire. Réclamer, au contraire, les garanties préalables dont il s'agit, c'est rendre l'examen plus sérieux et accroître la valeur du certifieat qui s'y rattache.

M. Boudet pense, comme M. Blondeau, que la suppression des garanties préalables aurait pour conséquence d'abaisser le niveau des études pharmaceutiques. Et bien qu'il s'agisse d'un examen beaucoup moins important que celui qui confère le diplôme de pharmacien, notre collègue regarde comme chose salutaire de n'admettre au nombre des candidats que les élèves ayant au moins le certificat de grammaire.

M. Méhu trouve qu'on exagère beaucoup l'importance du certificat d'aptitude, et il pense que ce certificat peut être délivré en dehors de toute garantie universitaire. D'ailleurs, le programme de l'examen comprend la traduction de formules latines, c'est-à-dire une épreuve ayant quelque rapport avec celle qui correspond au certificat de grammaire.

M. Guichard combat également le projet de la commission.

La discussion étant close, M. le président met aux voix l'amendement qui consiste à supprimer de l'article 2 la partie qui exige des candidats le *diplôme de bachelier ès sciences* ou *au moins le certificat de grammaire.*

L'amendement est adopté.

La première partie du même article, disposant que pour être admis à subir l'examen l'élève devra justifier de deux années de stage officinal, légalement constatées, est également mise aux voix et adoptée.

La séance est levée à quatre heures et demie.

Coup d'œil sur quelques industries chimiques; par M. RICHE.

Lecture faite à la séance de rentrée de l'École de Pharmacie de Paris et de la Société de Pharmacie de Paris.

Messieurs,

J'avais d'abord l'intention de vous entretenir des recherches que je poursuis sur les alliages depuis quelques années. Mais il m'a paru que vous vous intéresseriez plus à une revue rapide des perfectionnements encore peu connus qui ont été réalisés ces temps derniers dans certaines industries importantes qu'à une étude détaillée d'un point scientifique spécial, et je me

propose d'appeler votre attention sur la fabrication de la soude artificielle et du chlore, et sur le rôle et le mode d'emploi des phosphates en agriculture, trois grands sujets qu'il n'est pas permis à un pharmacien d'ignorer aujourd'hui.

Au premier rang des substances chimiques se place le carbonate de soude, car on en fabrique annuellement près de 600,000 tonnes, c'est-à-dire 600 millions de kilogrammes, quantité dans laquelle la Grande-Bretagne figure pour plus du tiers, et la France pour un peu moins que le quart, environ 130 millions de kilogrammes.

Le procédé d'obtention suivi de nos jours est celui qu'un Français, Leblanc, proposa en 1793, et personne de vous n'ignore qu'il repose sur l'action mutuelle du sulfate de soude, du charbon et de la craie. La seule modification importante qu'on y ait introduite est toute mécanique, et elle a une portée considérable au point de vue de l'humanité. Le soudier avait à brasser d'une manière continue 1,000 kilogrammes, au moins, d'une masse pâteuse portée au rouge blanc, tandis qu'aujourd'hui la force musculaire est remplacée avantageusement, pour l'opération même, par l'emploi d'un cylindre tournant dans lequel le mélange est brassé mécaniquement, et l'ouvrier n'a plus qu'à manœuvrer un robinet de vapeur pour déterminer, modifier ou arrêter le mouvement du cylindre.

Mais si ce procédé a résisté à l'épreuve du temps, si la pratique industrielle n'a pas encore trouvé à le remplacer avec économie, elle s'est préoccupée, depuis longtemps déjà, d'utiliser les résidus de cette fabrication, et, pour vous faire apprécier l'importance de la solution de ce problème, il me suffira de vous rappeler que tout le soufre du sulfate de soude employé se retrouve dans ces résidus, et que ce poids de soufre représente la majeure partie de l'immense quantité de ce corps qui entre dans la fabrication de l'acide sulfurique.

Ces résidus dans lesquels le soufre existe à l'état de sulfure de calcium sont entassés aux environs des soudières, et ils forment des monceaux énormes desquels s'écoule un liquide jaunâtre, sulfureux, qui s'infiltre dans les puits et les cours d'eau, et qui, pendant l'été surtout, émet des vapeurs infectes : ces jours derniers encore, des plaintes très-vives étaient portées au

Conseil de salubrité contre des dépôts de cette nature à la porte de Paris et dans Paris même. Ainsi, non-seulement le procédé de Leblanc amène la perte de l'acide sulfurique qui sert d'intermédiaire dans cette fabrication, et qui en est le produit le plus cher, mais encore l'industriel a sans cesse à redouter les plaintes de son voisinage. On comprend, dès lors, qu'un des grands *desiderata* de l'industrie moderne soit de retirer le soufre des marcs de soude. Nombre de systèmes ont été proposés dans ce but, systèmes qui reviennent à favoriser l'oxydation du sulfure de calcium par la chaleur, l'air, l'eau et d'autres agents, et à traiter ensuite par un acide le mélange de polysulfure et d'hyposulfite produit : opération qui a pour effet de réduire le soufre qui peut rentrer dans la fabrication de l'acide sulfurique. Parmi ces procédés, il n'y en a guère qu'un seul qui soit appliqué, celui de M. Mond, et encore ne l'est-il que dans un petit nombre d'usines, parce qu'il exige une main-d'œuvre considérable et qu'il ne rend au maximum que 20 pour 100 du soufre contenu dans le marc.

A l'usine de Dieuze, on suit cependant une méthode différente, imaginée par MM. Hoffmann et Buquet, chimistes de cette fabrique, méthode qui repose sur l'ingénieuse idée d'utiliser l'un par l'autre le résidu de la fabrication de la soude et celui du chlorure de chaux. Après avoir oxydé les marcs de soude par le concours de l'air, de l'eau et du sulfure de fer produit avec les résidus de chlore, on en précipite le soufre, soit à l'état libre par l'acide chlorhydrique de ces résidus, soit à l'état de sulfure par leur chlorure de manganèse; puis ce soufre et ce sulfure sont brûlés dans les fours à acide sulfurique.

Ce procédé, malgré ce qu'il offre de séduisant pour les industriels qui fabriquent à la fois la soude et le chlore, — et ce sont les plus nombreux, — n'est pas sorti, que je sache, de l'usine où il a été créé, et cela doit tenir en grande partie à ce qu'il exige beaucoup d'opérations diverses qui nécessitent des emplacements considérables et qui produisent un morcellement de travail fort dispendieux.

Cependant, il faudrait se garder de croire que l'industrie de la soude ait dit son dernier mot, et deux faits considérables,

dont je vais vous entretenir, donnent lieu de penser que, dans un avenir qui n'est peut-être pas très-éloigné, on cessera, soit de recourir à l'emploi du sulfate de soude, soit de fabriquer ce sulfate avec l'acide sulfurique.

En 1855, deux savants français bien connus, MM. Rolland et Schlœsing, brevetaient un procédé de fabrication de la soude basé sur le traitement du chlorure de sodium par le bicarbonate d'ammoniaque. Il en résulte, par une de ces doubles décompositions qui vous sont familières, un dépôt de bicarbonate de soude qu'une légère chaleur transforme en carbonate neutre, et une solution de chlorhydrate d'ammoniaque de laquelle on régénère l'ammoniaque.

Cette méthode ne donna pas de suite naissance à une fabrication régulière, mais elle a été reprise par un industriel du nom de Solway, d'abord en 1863, puis tout récemment en 1872, et les modifications considérables qu'il a introduites, tant dans la revivification de l'ammoniaque que dans la saturation du chlorure de sodium ammoniacal par l'acide carbonique, permettent d'espérer la généralisation de ce procédé qui, théoriquement, est d'une grande simplicité et qui a sur celui de Leblanc le précieux avantage de retirer la soude du chlorure de sodium directement et à la température ordinaire, c'est-à-dire sans dépense d'acide sulfurique et sans une grande consommation de combustible.

L'autre système ne vise rien moins qu'à puiser le sulfate de soude tout préparé dans ce réservoir immense qui couvre la majeure partie du globe sous des profondeurs considérables, dans la mer, vaste champ de richesses à peine entrevues, et dont M. Balard a commencé, — ce serait vous faire injure de supposer que vous l'ignorez, — l'exploration en 1826 par la découverte du brome qui fournit à l'art de guérir un médicament si apprécié de nos jours. Après avoir montré qu'il était possible d'extraire des eaux mères des salines du sulfate de soude, du chlorure de potassium et du sulfate de potasse, M. Balard se préoccupa de mettre ces sels en exploitation, et un industriel qui est aujourd'hui l'un des premiers de notre pays, M. Merle de Salindres, tenta de faire passer cette grande découverte du laboratoire à l'usine. Vous dire le temps, l'ar-

gent, l'intelligence qu'il a fallu dépenser pour atteindre ce résultat, nous entraînerait trop loin; qu'il me suffise de vous faire connaître qu'en 1861 une exploitation considérable était installée dans la Camargue, et qu'elle commençait à répandre sur les marchés les sels de soude et de potasse, lorsqu'on découvrit à Stassfurt des bancs immenses des sels des salines, déposés en couches régulières par l'évaporation naturelle des mers des âges antérieurs, et que cette découverte amena une dépréciation subite de plus de 50 pour 100 sur les prix du chlorure de potassium. Bien d'autres eussent perdu courage, celui des fondateurs de l'industrie des eaux mères ne fit que s'accroître, et, justifiant cette grande parole, « *le génie est une longue patience*, » ils livrent aujourd'hui, à des prix rémunérateurs, les sels alcalins en concurrence avec ceux de Stassfurt.

Donnons une idée de cette fabrication. L'eau de mer abandonnée à l'évaporation spontanée fournit d'abord le *sel marin*. L'eau mère qui en résulte, dirigée dans d'autres bassins, s'y évapore jusqu'à ce qu'elle marque 35° B. et dépose le *sel mixte*, formé de sulfate de magnésie et de chlorure de sodium. Puis cette deuxième eau mère soumise à une nouvelle évaporation jusqu'à 37° B. donne un troisième produit nommé le *sel d'été*, dans lequel dominent du chlorure double de potassium et de magnésium, et du sulfate de ces deux métaux.

Le *sel mixte* redissous et soumis à une réfrigération intense, au moyen d'appareils Carré gigantesques, fournit une cristallisation de sulfate de soude et une solution de chlorure de magnésium.

Enfin, les dernières eaux de ces divers traitements sont fortement chargées de sels magnésiens que l'on commence à utiliser. Le chlorure peut être transformé en acide chlorhydrique et en magnésie dont on verra plus loin un emploi nouveau; le sulfate est utilisé déjà en Angleterre par les agriculteurs pour la culture du trèfle, et par les industriels pour la fabrication de l'alun et du sulfate de baryte, et pour l'impression sur étoffes.

A la fabrication de la soude est intimement liée celle du chlorure de chaux, parce que l'acide chlorhydrique, qui est le produit complémentaire du sulfate de soude, a pour principal

usage la préparation du chlore. Ce corps, le principe actif du chlorure de chaux et des autres chlorures décolorants, se fabrique encore par le procédé de Scheele, en faisant réagir l'acide chlorhydrique sur le bioxyde de manganèse, et nous trouvons dans cette industrie un second exemple, d'une méthode qui a traversé plus de trois quarts de siècle sans subir de modification, mais qui est fortement ébranlée au moment présent. Ici encore la question est attaquée par deux côtés distincts : ou bien on se propose d'utiliser les résidus en régénérant le bioxyde de manganèse, et il y a là non-seulement un but d'économie, mais encore une raison de salubrité; ou bien on cherche à supprimer cet intermédiaire.

La régénération du bioxyde de manganèse est, on peut le dire, un problème résolu par un habile industriel anglais, M. Weldon. Les résidus de chlore sont traités par deux équivalents de chaux : il en résulte un protoxyde mixte de manganèse et de calcium qui, chauffé dans un courant d'air, fournit du bioxyde de manganèse mêlé de chaux qu'on fait réagir de nouveau sur l'acide chlorhydrique pour obtenir du chlore.

Ce procédé permet de réaliser une économie sérieuse, et il laisse des résidus inoffensifs; aussi l'établit-on depuis quelques années dans de nombreuses usines. Néanmoins, il a l'inconvénient de consommer en pure perte de la chaux et de l'acide chlorhydrique pour saturer celle-ci; c'est pourquoi M. Weldon ne s'est pas tenu pour satisfait, et il a proposé plus récemment un autre moyen dans lequel il n'y a consommation que d'acide chlorhydrique et de combustible.

Le bioxyde de manganèse est mélangé de magnésie à équivalents égaux, puis traité par l'acide chlorhydrique, ce qui fournit, outre le chlore, du chlorure double de manganèse et de magnésium. Celui-ci, calciné dans un courant d'air, régénère le bioxyde de manganèse et la magnésie qui rentrent indéfiniment dans la fabrication, et produit un mélange gazeux d'acide chlorhydrique, de chlore et d'air en excès duquel on sépare l'acide chlorhydrique par l'eau. Le chlore provient donc de deux sources : d'abord de l'attaque de l'acide chlorhydrique par le bioxyde de manganèse, puis de la décomposition du chlorure double par la chaleur. Le chlore de cette dernière

origine est délayé dans de l'azote et dans un excès d'air, et cette dilution ne permet pas d'obtenir du chlorure de chaux à titre élevé. Dans ce cas, M. Weldon recueille le gaz dans un lait de chaux qu'il traite ensuite par de l'acide chlorhydrique pour en retirer du chlore pur. Ce procédé a fait ses preuves avec succès depuis une année près de Liverpool, et on l'installe, paraît-il, dans quelques fabriques d'Écosse.

Le second système indiqué plus haut, la fabrication du chlore sans bioxyde de manganèse, est due à un autre inventeur anglais, M. Deacon. Sa méthode est extrêmement ingénieuse, et elle offre l'immense avantage de permettre de substituer à l'acide chlorhydrique préalablement dissous, le gaz chlorhydrique tel qu'il sort des fours à sulfate, ce qui présente une très-grande économie.

Ce gaz, mélangé d'air, après avoir traversé des carneaux en briques où il est porté à une température aussi voisine que possible de 400°, circule dans des chambres maintenues à la même température, dans lesquelles sont empilées des boules d'argile imprégnées de sulfate de cuivre : il se forme du chlore et de l'eau, et le sulfate de cuivre se retrouve inaltéré par suite de ces réactions inverses dont la chimie offre tant d'exemples aujourd'hui.

Malgré l'installation coûteuse de ces appareils et la nécessité de maintenir la température entre des limites très-étroites, malgré le transport d'une certaine quantité du sulfate des premières chambres aux dernières, et les difficultés que l'on éprouve tant à enlever du mélange gazeux l'acide chlorhydrique non décomposé qu'à faire du chlorure de chaux à titre élevé avec ce chlore dilué dans les gaz de l'air, ce procédé fonctionne régulièrement depuis quelques années dans plusieurs fabriques anglaises. Cependant il n'est pas encore démontré qu'il s'applique au gaz chlorhydrique très-étendu qui s'échappe des fours à sulfate de soude vers la fin de la calcination. Or, il serait extrêmement important de réaliser cette condition, parce que ces dernières vapeurs acides sont d'une condensation très-difficile, et qu'elles se répandent dans le voisinage des usines et sont pour le fabricant des mines à contestations ruineuses.

La troisième industrie dont je me propose de vous entretenir est d'origine récente. Moins importante que les deux autres, elle grandit de jour en jour, et elle est destinée à devenir une source de richesse et de fécondité pour notre pays : c'est l'industrie des phosphates agricoles.

Les travaux de Payen, de Berthier, de Rivot, de M. Boussingault, de M. Barral, etc., ont établi que le phosphore se rencontre dans toutes les plantes, et que, des divers organes des végétaux, ce sont les graines, celles des céréales, notre principal aliment en un mot, qui fournissent les cendres les plus riches en phosphates.

Ces sels pénètrent dans leurs tissus à la faveur de l'eau chargée d'acide carbonique et de diverses solutions salines, et c'est de la nature végétale que l'homme, que les animaux tirent les phosphates que l'on rencontre dans tout l'organisme, et qui constituent la majeure partie de leur charpente osseuse. En résumé, le phosphore est un élément indispensable aux êtres organisés, et c'est le sol qui le leur fournit. Cette vérité n'avait pas échappé à Davy, car il n'hésite pas à considérer la stérilité présente de l'Asie Mineure et de la Sicile, ces anciens greniers de Rome, comme le résultat de l'épuisement du sol en phosphates par l'exportation des blés pendant des siècles entiers. Cette origine absolument terrestre du phosphore lui est particulière, car le carbone, l'oxygène, l'hydrogène, l'azote lui-même, c'est-à-dire les autres éléments constitutifs de la nature vivante, proviennent surtout de l'atmosphère, et, par conséquent, il est nécessaire de restituer au sol le phosphore que les récoltes lui enlèvent, et cette nécessité est d'autant plus absolue, que la proportion de phosphates contenue dans les meilleurs sols est très-minime.

Depuis longtemps on a observé que les os constituent un puissant amendement ; et Payen, dès 1813, appelait l'attention des agriculteurs sur l'efficacité du noir des sucreries.

Les Anglais entrèrent les premiers dans cette voie, et, vers 1820, ils fabriquaient avec les os des engrais dont l'utilité leur paraissait telle, que leurs navires allaient au loin acheter cette matière, et l'on dit même que certains champs de bataille n'ont pas été à l'abri de leurs explorations.

C'est en 1818 que Berthier découvrit le premier gisement de chaux phosphatée naturelle dans notre pays, à Wissant (Pas-de-Calais); mais ce furent les recherches du professeur Buckland, de 1822 à 1829, qui appelèrent l'attention sur les phosphates minéraux. Il explora le sol de l'Angleterre en tous sens, et il annonça qu'on rencontrait abondamment dans le calcaire carbonifère, dans le grès vert, dans la craie et dans différentes couches tertiaires, des coprolithes (*fossilfœces*) qui étaient les excréments de divers animaux, et notamment de grands sauriens dont on trouvait les ossements dans les mêmes régions, et que ces masses nodulaires, formées en grande partie d'ossements broyés, étaient très-riches en phosphates de chaux, de telle sorte que le phosphate de chaux d'origine animale était extrêmement répandu dans les terrains de sédiment (1). Cette grande diffusion avait été pressentie par Cuvier quand il disait (2) :

« A la vue du spectacle si imposant, si terrible même, celui des débris de la vie formant presque tout le sol sur lequel portent nos pas, il est bien difficile de retenir son imagination sur les causes qui ont pu produire de si grands effets. »

Nous n'avons suivi qu'à pas lents l'exemple de nos voisins, et tandis que, dès l'année 1843, l'Angleterre envoyait en Espagne MM. Daubeny et Widdrington explorer les gisements de l'Estramadure, ce n'est guère qu'en 1851 que des recherches sérieuses furent entreprises sur notre propre sol. Au premier rang de ces chercheurs étaient MM. Meugy et de la Noue, et un succès complet encouragea leurs efforts. Ils découvrirent de nombreux nodules coprolitiques dans le terrain crétacé inférieur, et, en 1855, M. Élie de Beaumont publiait au *Moniteur* des articles justement appréciés, où il faisait connaître l'utilité des phosphates pour l'agriculture et leurs gisements géologiques.

Les premières tentatives en vue de réaliser l'application industrielle de ses produits furent faites en 1856 par M. Desailly et M. de Molon, et depuis lors la fabrication des phosphates assimilables par les végétaux a pris une certaine importance

(1) M. Buckland. *Geological Transactions*, 2e série, vol. III, p. 223.
(2) *Rapport sur les progrès des sciences naturelle*, in-18, 1810, p. 196.

dans les Ardennes, la Meuse, le Pas-de-Calais et le Tarn-et-Garonne. On a signalé des gisements de phosphates fossiles dans plusieurs autres départements, et tout récemment dans le Lot et près de Bellegarde, et il n'est pas douteux qu'on en découvre dans beaucoup d'autres contrées, en dirigeant les recherches d'après les indications si précises contenues dans les paroles suivantes de M. Élie de Beaumont :

« Dans ces assises du terrain crétacé inférieur, les nodules de phosphate de chaux sont les compagnons fidèles des grains verts de silicate de protoxyde de fer désignés vulgairement par les géologues sous le nom de *chlorite* ou de *glauconie*. Si l'on admet, ce qui n'a rien d'improbable, que les nodules de phosphate de chaux doivent continuer à accompagner ailleurs encore les grains verts glauconiens, on sera fondé à les rechercher, en France, dans une zone fort étendue, c'est-à-dire dans la plus grande partie de la zone du terrain crétacé inférieur, colorée en vert sur la carte géologique de la France et désignée par la lettre accentuée C'. »

Les coprolithes se présentent en nodules de configuration variable. Les uns ont la forme de cailloux oblongs, d'autres se rencontrent en masses réniformes ; il en est qui ressemblent à des pommes de terre, à des pommes de pin. Leur grosseur varie de 2 à 8 centimètres de diamètre. Leur couleur est tantôt brun noirâtre, tantôt gris verdâtre. On y trouve des fragments d'os, des dents, des coquilles. D'après M. Bobierre, à qui l'on doit de nombreuses analyses de ces matières, elles renferment de 32 à 70 p. 100 de phosphate de chaux, et la moyenne est voisine de 50 p. 100. Le reste est formé de phosphate de fer en petite quantité, de carbonate de chaux, de silice et d'argile. La matière animale n'en a pas totalement disparu, car si on les chauffe avec une solution alcaline, il se dégage de l'ammoniaque qu'accompagne une odeur sensible de matière animale.

Ils sont poreux, perméables aux liquides et aux gaz. Réduits en poudre, ils éprouvent à l'air des modifications rapides. M. Dehérain a observé que des nodules contenant 2,5 à 6 p. 100 d'eau ne perdent que 0,25 p. 100 de phosphates terreux quand on les soumet à l'action de l'acide acétique à 5° B. tandis qu'après une exposition de trois mois à l'air, ils contiennent 17,5

p. 100 d'eau et abandonnent à l'acide acétique 5 à 6 p. 100 de phosphates.

Cette poudre, agitée dans de l'eau de Seltz, est sensiblement attaquée au bout de quelques jours, et cette action est activée par son exposition à l'air. L'assimilation des phosphates fossiles pulvérulents n'est pas douteuse, surtout après quelques mois de contact avec l'air; ils sont particulièrement efficaces dans les terrains schisteux et granitiques, et leur association avec du sulfate d'ammoniaque ou avec des matières animales en fait un engrais de premier ordre. La rapidité de cette assimilation est telle que dans bien des cas on les emploie sans autre préparation qu'une pulvérisation soignée que l'on opère de la façon suivante. On débarrasse les nodules des corps adhérents par une agitation prolongée dans des caisses sous l'influence d'un courant d'eau, on les broie dans des concasseurs établis sur le modèle des moulins à café, puis on les réduit en poudre fine sous des meules.

Cette assimilation facile par les végétaux qui rapproche les phosphates fossiles des os, du noir animal et du phosphate précipité les distingue nettement et avec avantage des phosphates minéraux proprement dits, tels que l'apatite et la phosphorite, dont l'assimilation est tellement lente qu'il est indispensable de les traiter par un acide énergique avant de les employer en agriculture. Cette opération, qu'on applique également aux phosphates fossiles, constitue une industrie très-florissante en Angleterre, où M. Ronna (1) l'a vue fonctionner de la manière suivante. La matière, réduite en poudre fine, est introduite par petites portions, au moyen d'une trémie, dans un cylindre de fonte ou de bois de pin goudronné, cerclé de fer, de 2 mètres de longueur sur 1 mètre de diamètre, puis elle est additionnée d'acide sulfurique des chambres. Ce mélange est brassé pendant quelques minutes par un arbre de fonte portant des palettes, et la matière devenue fluide est écoulée sur le sol de l'usine où on lui ajoute le tiers de son poids de poudre de phosphate. Au bout d'une heure, le sulfate de chaux a fait prise

(1) Ronna. *Fabrication et emploi des phosphates de chaux en Angleterre*, 1868.

et la matière est devenue solide et pulvérisable à la main. Si l'on veut obtenir un engrais complet, on ajoute dans le mélangeur du sulfate d'ammoniaque ou des matières azotées et quelquefois même du sulfate de potasse.

Le phosphate de chaux ainsi préparé porte le nom de superphosphate. Il est formé par un mélange d'acide phosphorique et de divers phosphates calcaires dans lesquels domine le phosphate soluble, $CaO2HO, PhO^5$, que l'on désigne d'ordinaire par le nom de phosphate acide. Ce n'est pas la solution de ce dernier sel qui agit sur les végétaux, car son extrême acidité produirait une action mortelle sur leurs organes délicats. Il réagit sur les bases contenues dans le sol pour donner divers phosphates et principalement sur le carbonate de chaux en produisant un phosphate bibasique, $2CaOHO, PHO^5$, matière gélatinense qui, étant sensiblement soluble dans l'eau pure et surtout dans l'eau chargée d'acide carbonique, est d'une assimilation très-facile.

L'industrie des phosphates fossiles et minéraux, et celle des engrais complexes que l'on prépare à leur aide sont encore à leurs débuts en France, et il est triste de voir les Anglais venir sur notre sol enlever les phosphates naturels pour nous les réexpédier plus tard avec une plus-value considérable à l'état assimilable. Aussi est-il du devoir de tous les hommes éclairés de contribuer dans leur sphère d'action à l'encouragement de ces industries; mais pour le faire plus sûrement, il est nécessaire de connaître la principale entrave qui nuit à leur développement. Ce sont les nombreuses fraudes dont ces produits sont l'objet, fraudes d'autant plus tentantes pour le vendeur que les agriculteurs sont dans l'impossibilité de les reconnaître, et d'autant plus graves pour l'acheteur qu'il n'est averti de la tromperie que longtemps après, par la faible valeur de ses récoltes. Ainsi on livre sous les désignations de *superphosphate de chaux*, de *phosphates fossiles*, de *phospho-guano*, de *guano à phosphate soluble et à azote fixé* des mélanges où le principe utile est délayé dans des corps inertes et à dose très-minime; j'ai eu, par exemple, l'occasion d'analyser de prétendus guanos qui n'étaient que de la terre jaunie et saupoudrée de guano pour lui donner la teinte et l'odeur de cet engrais. Et l'on con-

çoit alors quels cruels mécomptes a dû produire l'emploi de pareilles matières achetées à grands frais, et combien ces manœuvres coupables ont pour effet d'enraciner des préjugés et des préventions que la routine seule entretient avec tant de force déjà. Si telle est la cause dominante qui arrête l'achat des engrais artificiels, et qui, par suite, paralyse le développement de leur fabrication, — et le fait est malheureusement avéré, — il faut, pour couper le mal dans sa racine, que la base des transactions sur les engrais soit une analyse consciencieuse qui garantisse la teneur en azote, en phosphate soluble et en phosphate insoluble, et c'est la voie dans laquelle les fabricants honnêtes se sont engagés, depuis quelques années, sur les grands marchés aux engrais, mais elle est loin d'être généralement suivie dans les villes de second ordre et dans les campagnes. Il importe donc qu'il se crée des centres d'analyses d'engrais dans toute la France, pour faciliter les transactions entre le producteur et l'acheteur, et surtout pour garantir les intérêts de l'un et de l'autre. Nul n'est mieux placé que le pharmacien pour remplir cette mission très-importante au développement de l'agriculture et, par suite, de notre richesse nationale, je dirai même que lui seul, dans la plupart des villes de notre pays, est apte à le faire parce que lui seul possède les connaissances nécessaires pour mener à bien des analyses d'engrais phosphatés qui sont, sinon difficiles, du moins fort délicates, et c'est cette raison qui m'a engagé depuis quelques années à insister dans mon cours sur ce genre d'essais. Ces analyses entre des mains inexercées ont donné des résultats très-divergents, et, d'autre part, on a préconisé bien à tort, selon moi, diverses méthodes qui visent par leur simplicité, plus apparente que réelle, à permettre aux agriculteurs d'analyser eux-mêmes les engrais. Il est résulté de cette double cause, entre personnes de fort bonne foi, des malentendus tels que, s'ils allaient en se généralisant, on perdrait confiance dans l'analyse, et le remède deviendrait pire que le mal.

Tel est le rôle que je désirerais voir les jeunes pharmaciens se préparer à remplir lorsqu'ils quittent cette école, animés de l'ardeur de leur âge et du désir bien naturel de se créer par le travail une position honorable. Beaucoup d'entre eux y trou-

veront une occupation intéressante qui, avec le temps, peut constituer un appoint sensible au produit de leur officine; mais de plus, et surtout, devenant ainsi l'arbitre entre leurs concitoyens, ils verront grandir la considération dont le pharmacien devrait être toujours entouré, considération à laquelle son éducation et ses études lui donnent tous les droits.

REVUE MÉDICALE.

L'Académie de médecine est appelée pour la première fois à juger les travaux envoyés au concours pour les prix fondés par le marquis d'Ourches : l'un de 20,000 francs à décerner à l'auteur de la découverte d'un moyen simple et vulgaire, permettant même à de pauvres villageois sans instruction de reconnaître avec certitude la réalité de la mort; l'autre de 5,000 seulement, pour un moyen non moins indubitable de constater la cessation de la vie, mais dont la mise en œuvre exige les connaissances techniques d'un homme de l'art.

L'appât de si grosses sommes ne pouvait manquer de susciter une vive émulation dans le public; d'un autre côté, l'importance de ce grave sujet était de nature à solliciter d'actives recherches de la part des médecins eux-mêmes. On ne s'étonnera donc pas si nous disons que l'Académie n'a pas reçu moins de cent deux mémoires émanés de nos confrères et en majeure partie de personnes étrangères à notre profession, et que la lecture du rapport compendieux et consciencieux présenté par M. Devergie, au nom de la commission dont il faisait partie avec MM. Béclard, Bergeron, Alph. Guérin, Gavarret, Tardieu et Woillez, commencée le 2 décembre, n'a pu être terminée que dans la séance suivante.

Naturellement, dans cette multitude de travaux, la plupart étant produits par des gens illettrés ou complétement étrangers à la science, étaient absolument dénués de valeur, sinon tout à fait absurdes. — La commission a dû les passer sous silence pour ne parler que de ceux qui valaient, à un titre quelconque,

la peine d'une mention. — Les mémoires ainsi triés étaient encore au nombre de trente-deux, et ce n'était pas une mince affaire que d'en rendre compte à l'Académie. Dans un exposé très-étudié, bien développé et écouté avec faveur par la compagnie, le savant rapporteur rend hommage aux intentions généreuses du marquis d'Ourches; évoque en termes émus l'image terrifiante d'un malheureux enfermé vivant dans l'étroite demeure où désormais il se sent mourir de la plus cruelle des morts : l'asphyxie lente, et signale les habitudes de négligence ou de légèreté qui pourraient rendre possible, surtout en province, de si affreux accidents. Puis, avant d'examiner les travaux réservés par la commission, le rapporteur passe en revue les phénomènes que les recherches récentes permettent de transformer en signes de la mort : depuis la cessation des battements du cœur, la disparition de la sensibilité et surtout de la contractilité, le refroidissement, jusqu'à la pâleur de la peau sous l'appel d'une ventouse, l'absence de phlyctènes humides après l'action de la flamme, la dessiccation de la peau privée d'épiderme, la formation des lividités cadavériques, etc.

M. Devergie jetant ensuite un coup d'œil d'ensemble sur les signes de la mort, remarque qu'ils peuvent être distingués en deux catégories, suivant qu'ils sont tirés de phénomènes négatifs ou de phénomènes positifs : les uns signalés par l'absence des caractères de la vie, les autres constitués par des altérations qui ne peuvent se produire que dans un cadavre; les derniers beaucoup plus significatifs que les autres.

Il est amené par ces considérations à n'accorder qu'une faible valeur à l'absence de la sensibilité et de la contractilité, ainsi qu'à celle des symptômes en rapport avec la cessation de la circulation centrale et périphérique, tandis qu'il attache une importance majeure aux phénomènes suivants : rigidité cadavérique, abaissement excessif de température, lividités cadavériques, tache scléroticale, flaccidité et plissement de la cornée, dessiccation de la peau, phlyctènes sèches, état exsangue de la peau appelée dans le vide, enfin putréfaction.

Avant d'aller plus loin dans l'analyse du rapport de la commission, nous présenterons quelques considérations sur cet

important travail et sur la question soumise au jugement de l'Académie de médecine.

Je remarque d'abord que la dichotomie proposée exagère peut-être les inégalités entre les valeurs respectives des différents signes de la mort qu'elle classe d'ailleurs d'une manière un peu arbitraire. La tache scléroticale a-t-elle donc une signification si précise, et la cessation des bruits du cœur ne saurait-elle figurer dignement à côté d'un symptôme de même ordre, la réfrigération ?

Le rapport indique quelques-unes des incertitudes et des difficultés qui embarrassent l'observateur dans la constatation des signes de décès, mais il s'en faut bien qu'il ait épuisé cette partie du sujet, ni même que tous les faits soient appréciés à leur valeur. Ainsi la tache scléroticale dont il s'agissait tout à l'heure peut à peine être considérée comme un signe de mort réelle puisque nous l'avons vue maintes fois se produire pendant la vie, chez des cholériques, par exemple. Elle n'exprime réellement pas autre chose qu'un obstacle durable à la circulation capillaire et il se pourrait que l'état parcheminé de la peau, devenue translucide par une demi-dessiccation, ne fût pas davantage un phénomène exclusivement cadavérique. Quant à la température, ses variations en plus ou en moins reconnaissent des conditions moins simples qu'on ne le suppose généralement, et j'ai eu l'occasion de constater de ce côté-là une difficulté aussi singulière qu'inattendue, et qu'il est bon de faire connaître. Dans un cas, toujours présent à mon esprit bien qu'il remonte à l'année 1846, au moment de procéder à l'autopsie d'un Hollandais qui avait succombé aux suites d'une affection des voies urinaires, je crus devoir m'assurer de l'existence de tous les signes de la mort réelle, et je ne fus pas peu surpris en glissant la main sur le ventre de le trouver très-chaud quoique la mort remontât à plus de vingt-quatre heures et que la saison fût froide. Cependant la région abdominale offrait une teinte verdâtre presque générale, indice d'une putréfaction avancée dont le foyer principal était dans le foie tuméfié et rempli de bulles de gaz. Cet ensemble de caractères me fit dès lors admettre la putréfaction au nombre des fermentations véritables ; mais, pour ne pas m'éloigner de l'objet

que je me suis proposé en racontant le fait, je me contenterai d'en tirer cette conséquence que, par la chaleur qu'elle dégage, la fermentation putride peut s'opposer au refroidissement cadavérique et masquer ainsi l'un des meilleurs signes de la mort réelle.

On le voit, les difficultés se multiplient à mesure qu'on y regarde de plus près, et le moment de la solution définitive du problème scientifique et pratique de la connaissance et de la constatation des signes de la mort nous semble encore bien éloigné, malgré de louables efforts dont nous trouvons la preuve dans le rapport de la commission académique.

Nous les ferons connaître prochainement aux lecteurs du *Journal de pharmacie et de chimie* en même temps que les récompenses accordées par l'Académie, et nous aurons alors à nous demander si la question est bien posée et s'il ne convient pas d'imprimer aux recherches une direction nouvelle.

A. GUBLER.

VARIÉTÉS.

Bière colorée par un mélange de caramel. — Comme le public recherche souvent des bières offrant une coloration foncée, par suite de la croyance généralement répandue que les bières brunes sont plus riches en matières extractives, les brasseurs obtiennent souvent cette coloration par l'addition de caramel. Mais il est facile, d'après le Dr P. Schuster, de reconnaître cette adultération, car de la bière, au contact d'une solution de tannin, est rapidement décolorée par l'agitation, tandis qu'elle n'éprouve aucune modification quand elle a été colorée artificiellement avec du sucre brûlé. (*Neues Jahrbuch für Pharmacie*, septembre 1872; *the Pharmacist of Chicago*, août 1873.

L. S.

École préparatoire de médecine et de pharmacie de Grenoble. — Par décret du Président de la République, l'enseignement de cette école est réorganisé ainsi qu'il suit :

1° Accouchements, maladies des femmes et des enfants; 2° anatomie; 3° clinique externe; 4° clinique interne; 5° thérapeutique et histoire naturelle médicale (chaire transformée); 6° pathologie externe; 7° pathologie interne; 8° pharmacie et matière médicale; 9° physiologie; 10° chimie et toxicologie (chaire nouvelle).

— Par arrêté en date du 10 octobre, le ministre de l'instruction publique, des cultes et des beaux-arts a rétabli la division des lettres et des sciences à l'administration centrale. Cette division comprend trois bureaux, savoir : 1° le bureau des travaux historiques et Sociétés savantes; 2° le bureau des bibliothèques et souscriptions; 3° le bureau du dépôt des livres et des bibliothèques scolaires.

École préparatoire de médecine et de pharmacie de Bordeaux.

Ont été nommés :

M. le docteur Micé, professeur de chimie et de toxicologie (chaire nouvelle);

M. le docteur Fleury, professeur de thérapeutique (chaire transformée);

M. Métadier, professeur de pharmacie et de matière médicale (chaire transformée);

M. Perrens, professeur d'histoire naturelle médicale.

Laboratoires de la Faculté de médecine. — *Histologie normale :* professeur, M. Ch. Robin; préparateur, M. Legros. Une fois par semaine, pendant l'hiver, démonstrations pratiques gratuites. *Physiologie :* professeur, M. Béclard; préparateur, M. Muron. — *Anatomie pathologique* : professeur, M. Charcot; préparateur, M. Hayem. — *Patuologie expérimentale :* professeur, M. Vulpian, préparateur, M. Carville. — *Thérapeutique :* professeur, M. Gubler; préparateur, M. Laborde. — *Chimie biologique :* préparateur, M. Gautier. Ce dernier laboratoire n'a pu être ouvert jusqu'ici faute de fonds. — *Pharmacologie* : professeur, M. Regnauld; préparateur, M. Hardy.

Académie des sciences. — M. Williamson est élu correspondant pour la section de chimie en remplacement de Bérard.

M. Zinin est élu correspondant pour la section de chimie, en remplacement de Graham.

M. de la Rive, associé étranger de l'Académie des sciences est mort à Marseille; il allait chercher à Cannes un climat favorable. De la Rive a dévoué sa vie tout entière à l'étude de l'électricité. C'est lui qui a fixé le principe qui sert de base à la grande industrie à laquelle Elkington, Ruolz et Christofle ont, plus tard, attaché leurs noms. M. Dumas a rappelé en termes émus les principaux titres du savant physicien de Genève.

M. Gay, membre de l'Académie des sciences, vient de mourir, à Dragnignan. Il a publié de nombreux travaux de botanique et une histoire encyclopédique du Chili, où il avait séjourné pendant plusieurs années.

École supérieure des sciences de Rouen. — Notre collaborateur M. Girardin est nommé directeur de cette École et professeur de chimie agricole.

MM. Goubaux et Laboulbène sont élus membres de l'Académie de médecine.

École de médecine et de pharmacie de Nantes. — M. Pilhan-Dufeillay, professeur de chimie appliquée, est nommé professeur de pharmacie à ladite École, en remplacement de M. Audouard. — M. Audouard, professeur de pharmacie, est nommé professeur de chimie appliquée.

Faculté des sciences de Lille. — M. Violette, professeur de chimie, a été nommé doyen en remplacement de M. Giraudet, devenu recteur.

Chaire de chimie de l'École de pharmacie. — Le ministre de l'instruction publique vient de déclarer vacante la chaire de chimie à l'École supérieure de pharmacie de Paris.

Les candidats à cette chaire devront faire parvenir leurs de-

mandes, titres et justifications à ladite École et au conseil académique.

Par arrêté du ministre de l'instruction publique, des cultes et des beaux-arts, en date du 12 novembre 1873, M. Chatin, membre de l'Académie de médecine, professeur à l'École supérieure de pharmacie, est nommé directeur de l'École supérieure de pharmacie en remplacement de M. Bussy, admis, sur sa demande, à faire valoir ses droits à la retraite et nommé directeur honoraire.

M. Yvon est nommé chef des travaux chimiques à l'École vétérinaire d'Alfort.

Exercice illégal de la pharmacie. — Le tribunal de Baume-les-Dames a condamné Mlle Boillon, institutrice, à 25 francs d'amende et aux frais pour exercice illégal de la pharmacie, et Mlle Paimbœuf, épicière, à 25 francs d'amende et aux frais pour vente de médicaments.

Volcans de boue de Java. — M. Schneider a communiqué des renseignements intéressants sur les volcans de boue de Java. Cette île est couverte de volcans, dont le plus méridional rejette une boue qui contient de l'iode, du brome et du pétrole. D'autres de ces volcans ont des sources de carbonate de soude, des sources d'acide chlorhydrique. Le cratère d'où émanent ces boues a un diamètre de deux à trois milles anglais. Une autre série de chaînes volcaniques se trouve sur une colline d'arragonite et présente une grande quantité de cratères remplis d'eaux minérales, quelquefois colorées en vert par des bacillariées. Un conglomérat de coquilles fossiles prouve qu'autrefois ces collines étaient submergées par la mer. Dans d'autres cratères, on trouve des eaux minérales avec de l'iode, du brome, des acides carbonique, borique et silicique, de la potasse, de la soude, de la chaux, de la magnésie, de l'alun et du pétrole, quelquefois des substances végétales (1).

---

(1) Congrès des naturalistes de Leipsig. *Revue scientifique.*

Pile au chlorure de plomb; par M. Pierlot. — On place, au fond d'un vase de verre ou de porcelaine, 500 grammes environ de chlorure de plomb; on y enfonce une plaque de plomb fixée à un fil de même métal, isolé au moyen d'un vernis, puis une plaque de zinc, d'environ 9 millimètres d'épaisseur, amalgamée et enveloppée d'un sac de papier dialyseur; on ajoute de l'eau tous les deux ou trois mois; le courant est à la fois énergique et constant.

Sur les propriétés de l'hydrate de chloral; par M. Faithorne. — Chauffé sur la lampe à alcool, l'hydrate de chloral ne prend pas feu, ce qui a lieu avec l'alcoolate. Sa solution aqueuse précipite le sous-nitrate de plomb. Lorsqu'on agite de l'hydrate de chloral avec la même liqueur, on obtient une solution limpide.

L'hydrate de chloral produit un abaissement notable de température par son mélange avec de l'acide sulfurique. Il dissout la morphine, la quinine, la cinchonine, la strychnine, la vératrine, l'aconitine et l'atropine. Il dissout également l'acide phénique et augmente sa solubilité dans l'eau; l'odeur de l'acide phénique se trouve ainsi beaucoup diminuée.

En mélangeant de l'hydrate de chloral avec de la glycérine, il se forme, après quelques heures, une substance cristallisée.

Lorsqu'on ajoute à chaud de l'acide azotique à de l'hydrate de chloral mélangé de bichromate de potasse, on obtient peu à peu une coloration bleue; cette coloration passe au rouge par l'addition d'ammoniaque. La soude caustique, ajoutée au même mélange, le colore en vert bleu, la potasse en bleu.

(*Société chimique.*)

Empoisonnement par l'étain; par M. Pélissié. — Au mois de juillet dernier, un indigène de Bou-Medfa, près de Blidah, mourut après avoir déclaré à ses parents qu'il croyait avoir été empoisonné par sa femme. Chaque fois que celle-ci lui faisait prendre de la tisane, il éprouvait de vives douleurs à l'estomac et des coliques.

Les matières contenues dans l'estomac et les intestins ont été d'abord analysées. On a employé l'acide azotique pour détruire

la matière organique et obtenir ensuite une liqueur incolore. En essayant les réactifs sur cette liqueur, j'ai obtenu les caractères distinctifs des sels d'étain, bisulfure jaune, étain métallique, etc.

Le tribunal de Blidah ne se trouvant pas suffisamment éclairé, M. le juge d'instruction s'est transporté à Bou-Medfa et a fait, dans le logement de la veuve des perquisitions qui ont amené la découverte de deux lames d'étain presque pur, ne contenant que 1,2 ou 0,61 p. 100 de plomb, d'une lime qui avait servi à obtenir de la limaille d'étain, et un vase en terre vernissée, présentant par place une substance blanchâtre, qui était de la farine contenant un peu d'étain. Mais comme le vernis du vase était stannifère et plombifère, aucune conclusion n'a pu en être tirée. On a déterré le corps, et M. le docteur Bayol en a extrait une partie des tissus qui m'a été envoyée. Ce médecin pense que cet homme a succombé à une maladie chronique.

Avant de soumettre à l'analyse les viscères et les tissus, j'ai consulté les livres de toxicologie, afin de savoir quel était le meilleur procédé pour rechercher l'étain dans un cas d'empoisonnement. Tous ceux que j'ai pu consulter indiquent l'eau régale ou le chlorate de potasse, pour détruire la matière organique et former du bichlorure d'étain. J'aurais donc employé ces réactifs si déjà je n'avais réussi avec l'acide azotique. On sait d'ailleurs que Berzélius a fait connaître la préparation et les propriétés de l'azotate stannique.

Les tissus et les viscères ont donc été traités par leur poids d'acide azotique, et l'on a évaporé à siccité au bain de sable. Le résidu a été repris ensuite par une suffisante quantité d'acide azotique, on a porté à l'ébullition et filtré. La liqueur a été évaporée à siccité, et le résidu calciné à la lampe ordinaire pour détruire complétement la matière organique. Après refroidissement de la matière, j'ai traité par l'acide azotique, fait bouillir, ajouté un peu d'eau distillée et filtré. Cette liqueur a présenté tous les caractères des sels de bioxyde d'étain. Comment l'acide azotique a-t-il dissous l'acide stannique calciné? M. Pélissié pense que par la calcination il s'est formé du stannate de soude qui s'est dissous dans l'acide azotique faible.

Ce cas d'empoisonnement présente d'autant plus d'intérêt

que l'étain et ses composés ne sont toxiques qu'à un très-faible degré. Bien que M. Pélissié n'ait pas employé l'eau régale ou le chlorate de potasse pour détruire la matière organique et convertir l'étain en chlorure stannique, on ne saurait conserver de doutes sur la présence d'un sel d'étain, puisqu'il en a reconnu les caractères et qu'il a isolé le métal. Le plomb, quoique en très-faible quantité, mais administré à doses répétées, a probablement exercé aussi une action toxique lente sur l'homme dont il est question dans cette note. — Il importe d'ajouter cependant que M. Pélissié, dans ses recherches, n'a pu découvrir la moindre trace de plomb.

REVUE DES TRAVAUX DE PHARMACIE

PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

Sur l'analyse des feuilles de séné (1). — Un grand nombre de mémoires ont paru dans ces dernières années sans qu'aucun d'eux ait donné un moyen pratique pour isoler le principe actif du séné. Plusieurs thèses de l'Université de Dorpat (Tundermann, Sawicki, Schubersky, Baumbach, Kubly, etc.) n'ont fait que mettre plus en évidence la facile altérabilité du séné. Voici quelques-uns des résultats acquis.

Quand on évapore à l'air une infusion aqueuse de séné en consistance d'extrait, cet extrait ne jouit plus que d'une partie de l'action purgative de l'infusion. Si l'on redissout dans une grande quantité d'eau ce premier extrait, et que l'on évapore de nouveau le liquide, le nouvel extrait devient inerte. Ainsi donc, une ébullition prolongée dans l'eau enlève au séné ses propriétés purgatives.

En présence des alcalis, à l'air et à la température de l'ébullition, cette destruction du principe purgatif est plus rapide encore. Une infusion de séné dans l'eau de chaux, portée à l'ébullition, puis débarrassée de la chaux par un courant d'acide carbonique, donne un liquide inactif. Une infusion de séné que

(1) *Vierteljahresschrift* de Wittstein, juillet 1873.

l'on fait bouillir après une addition de potasse caustique, et que l'on ramène ensuite à l'état neutre par un acide, devient également un liquide inerte. Les acides minéraux détruisent l'action purgative du séné, mais moins énergiquement que les alcalis; les acides organiques n'exercent qu'un faible pouvoir dans ce sens.

D'autres études ont appris que l'alcool concentré ne dissout pas le principe actif du séné, lequel est très-soluble dans l'eau froide. C'est M. Heerlein qui a le premier établi la complète inefficacité de l'extrait alcoolique de séné, bien des fois vérifiée depuis par M. Buchheim. L'extrait alcoolique possède pourtant à un haut degré l'odeur et la saveur du séné. Bien que sans action purgative, cet extrait alcoolique de séné communique à l'urine une coloration jaune foncée que les alcalis font passer au rouge. Vient-on à administrer le séné épuisé par l'alcool, on obtient un effet purgatif des plus marqués et l'urine ne se colore plus en rouge par une lessive alcaline. Ceci indique que l'acide chrysophanique n'est pas le véritable agent actif du séné. Cette propriété que possède l'alcool d'enlever au séné son odeur et sa saveur désagréables, sans diminuer son action purgative, a reçu quelques applications. On se sert de ce séné traité par l'alcool pour l'administrer aux enfants : l'infusion aqueuse, additionnée de café, de lait et de sucre, est prise alors sans répugnance.

Composition de la cascarilline; par MM. C. MYLIUS et E. MYLIUS (1). — Quand on redissout l'extrait de cascarille dans l'eau, il se sépare une poudre blanche, assez semblable à l'inuline, que l'eau ne redissout pas facilement. L'alcool et l'éther dissolvent aisément cette matière blanche qui leur communique une saveur amère. Quand on fait cristalliser cette substance blanche à plusieurs reprises, dans l'alcool bouillant, on obtient un produit qui paraît identique à celui que Duval a le premier décrit (2).

100 parties d'eau, à la température de 100°, dissolvent

(1) *Archiv der Pharm.*, oct. 1873.

(2) *Journal de pharmacie et de chimie*, 3e série, t. VIII, p. 91.

0,127 de cascarilline. 100 parties d'alcool très-concentré, à la température de 8°, en dissolvent 3,33 parties.

La cascarilline est en aiguilles prismatiques fusibles vers 205°. L'analyse élémentaire indique une composition centésimale qui correspond à la formule $C^{24}H^{18}O^{8}$.

Le brome attaque énergiquement la cascarilline, la transforme en une matière résinoïde qui n'a pas été obtenue dans un état de pureté satisfaisant. L'acide azotique l'oxyde, donne une résine jaune.

Dosage de l'aconitine dans divers aconits; par M. O. Zinoffsky (1). — Ce dosage a été effectué au moyen d'une solution d'iodure de mercure dans l'iodure de potassium.

	Aconitum stoerkeanum.	*Aconitum napellus.*	*Aconitum variegatum.*
Pour 100 parties de :			
Feuilles fraîches, avant l'épanouissement des fleurs.	0,1699	0,1776	0,1670
Tiges fraîches, au même moment. . .	0,1166	0,1236	0,1000
Fleurs fraîches, au même moment. .	0,3418	0,4350	0,4350
Feuilles fraîches, au moment de l'épanouissement des fleurs.	0,2710		
Tiges fraîches, même moment. . . .	0,2770		
Fleurs fraîches, même moment. . . .	0,7294		

Ainsi donc, les fleurs sont toujours plus riches en alcaloïdes que les feuilles et les tiges.

Sur la recherche de l'arsenic; par M. J. C. Draper (2). — M. Draper propose de remplacer par du magnésium le zinc de l'appareil de Marsh, afin d'éviter plus sûrement la présence de l'arsenic. Pour empêcher que le dégagement d'hydrogène soit violent, le fil de magnésium n'arrive dans l'acide sulfurique étendu que sous la forme de petits fragments que l'on introduit peu à peu par l'intermédiaire d'un tube courbé contenant du mercure.

(1) *Vierteljahresschrift* de Wittstein, 1873, p. 520, d'après *N. Jahr. f. Pharm.*

(2) *Neues Jahrb. f. Pharm.*, juillet 1873.

L'anneau arsenical est d'ordinaire obtenu dans un simple tube de verre. Pour fixer plus complétement l'arsenic, au point que le gaz ait perdu la faculté de troubler la solution d'azotate d'argent, M. Draper rétrécit le diamètre du tube de dégagement et y introduit un pinceau de fils minces de platine. L'arsenic métallique se fixe entièrement sur le platine à l'état de petits grains cristallins; son poids peut être facilement déterminé. Ce faisceau de fils de platine, chauffé à son tour dans un tube, dans un courant d'oxygène ou d'air, donne de l'acide arsénieux.

Sur le sulfate de chaux; par M. E. ERLENMEYER (1). — Si l'on dessèche du sulfate de chaux à une température de 120 à 130° jusqu'à ce que son poids soit constant et qu'alors on l'agite pendant dix minutes environ avec cinquante fois son poids d'eau distillée, puis que l'on filtre la dissolution, on voit peu à peu apparaître dans celle-ci des cristaux de gypse cristallisé. Des recherches spéciales ont démontré qu'au moment de la dissolution, 82 parties de liquide contenaient 1 partie de sulfate de chaux anhydre; quand les cristaux de gypse apparaissent, c'est-à-dire dix minutes après que la dissolution est effectuée, 170 parties de liquide contiennent 1 partie de sulfate de chaux anhydre; au bout de deux jours, il faut 391 parties de liquide, et au bout de quatorze jours, 495 parties de liquide pour avoir 1 partie de sulfate de chaux anhydre, la température de la solution étant maintenue entre 20 et 22°. Ceci démontre que le sulfate de chaux anhydre est plus soluble dans l'eau que le gypse ou sulfate de chaux hydraté, et que l'eau tend à se débarrasser de l'excès du sel dissous, et à le déposer cristallisé et hydraté.

Analyse des baies mûres de l'épine vinette; par M. GRAEGER (2). — Les fruits incomplétement mûrs ont été examinés par M. E. Lenssen (3). Les baies récoltées en parfait état de maturité ont donné des résultats différents à M. Graeger.

(1) *Neues Repert. für Pharm.*, 1873, p. 482.
(2) *Vierteljahresschrift* de Wittstein, 1873, p. 580.
(3) *Annuaire pharmaceutique*, 1875, p. 86.

Épicarpe et grains	15,58
Acide libre dosé comme acide malique	5,92
Sucre de fruit	4,67
Gomme	6,61
Cendres du suc	0,06
Eau	67,16
	100,00

Composition des baies de genièvre; par M. E. Donath (1).

Eau	29,44
Huile essentielle	0,91
Acide formique	1,86
— acétique	0,94
— malique combiné	0,21
— oxalique	traces.
Matière grasse céroïde	0,64
Résine verte (extrait éthéré)	8,46
Résine brune (extrait alcoolique)	1,29
Matière amère, *junipérine* de Steer	0,37
Pectine	0,73
Substances protéiques	4,45
Sucre	29,65
Cellulose	15,83
Matières minérales	2,33
	97,11

Écorce de dita et ditaïne; par M. Hildwein (2). — L'écorce de dita provient d'un arbre de la famille des Apocynées, l'*Alstonia scholaris* R. Br. ou *Echites scholaris* L., qui croît dans les forêts des îles Philippines, particulièrement dans la province de Batangas.

L'arbre peut donner une grande quantité d'écorce sans en souffrir notablement. 50 kilogrammes de cette écorce coûtent 10 francs à Manille.

Cette écorce a de 3 à 6 pouces de longueur et 3 à 4 lignes d'épaisseur; tantôt elle est plate, tantôt légèrement courbée; sa surface est fendillée et verruqueuse. Sa structure interne est

(1) *Polyt. Journ.*, et *Neues Jahrb. f. Pharm.*, juillet 1873.
(2) *Neues Repert. für Pharm.*, 1873, p. 561.

fibreuse et d'un brun sépia; coupée à l'aide d'un couteau, elle a la couleur du cuir. Ses couches externes ont à peu près la même coloration avec quelques nuances et des taches brunes. Elle est assez compacte, se laisse briser et pulvériser assez facilement. Sa cassure est inégale, à dentelures courtes, sa section est grenue. Elle n'a aucune odeur; sa saveur est peu marquée tout d'abord, mais peu à peu elle devient amère. L'infusion de cette écorce a une couleur jaune de vin; la couleur du décocté est plus foncée. Ces deux liquides sont limpides; leur saveur est amère, mais pas désagréable; ils ne donnent aucun dépôt quand on les conserve pendant quelque temps. Les sels de fer n'en changent pas la coloration; l'acétate de plomb y produit un précipité jaune brun qui entraîne la matière colorante et la matière amère.

La ditaïne est une poudre grossière d'un vert noirâtre, déliquescente, par conséquent très-soluble dans l'eau. L'alcool aqueux en dissout une petite quantité; l'alcool absolu et l'éther ne la dissolvent pas. La solution aqueuse a une couleur brun verdâtre, elle possède une amertume très-forte, mais nullement désagréable.

La petite quantité de matière dont M. Hildwein a pu disposer ne lui a pas encore permis une étude plus complète et l'obtention d'un principe mieux défini que la préparation qui a reçu prématurément le nom de ditaïne. (Voir le *Journal de pharmacie et de chimie*, 4[e] série, 1873, t. XVIII, p. 225.)

Bandage à la magnésite; par M. E. Kuster (1). — Les éléments de ce bandage sont le silicate de potasse et la magnésite (carbonate de magnésie naturelle) réduite en une poudre très-fine. Leur mélange, en consistance de bouillie claire, se prend, dans l'espace de vingt-quatre heures, en une masse solide d'une dureté pareille à celle de la pierre; on emploie 3 parties de silicate et 1 partie de magnésite. L'addition de la magnésite au silicate doit se faire par petites fractions, de façon à produire un mélange bien homogène sans grumeaux. Avant d'en faire l'application dans les cas de fracture, on entoure le

(1) *Dingler's polytechnisches Journal*, t. CCIX, p. 153.

membre d'une bande de flanelle, puis on enroule par-dessus des bandes de toile bien imbibées de la préparation; deux bandes ainsi imbibées, au plus trois, suffisent à constituer un bandage solide et de longue durée. Ce bandage est plus léger que celui de plâtre, il est plus résistant, d'un meilleur aspect, plus propre, moins hygroscopique, d'une plus longue durée, enfin à bas prix.

Le savon d'alumine employé comme vernis; par M. Puscher (1). — Le savon d'alumine, parfaitement privé d'eau, se dissout dans l'essence de térébenthine; cette solution sert aux mêmes usages que les vernis; son éclat est moindre que celui du vernis à la résine de Dammar, mais sa souplesse et sa résistance aux variations de la température la rendent très précieuse. On l'applique sur les tissus de toutes sortes pour les rendre imperméables comme sur les objets métalliques. Le savon d'alumine qui entre dans cette préparation est obtenu par double décomposition, au moyen d'une solution de savon d'huile végétale et d'une solution d'alun ou de sulfate d'alumine; on le lave à grande eau, puis on le dessèche pour chasser toute son eau; il est alors transparent et d'une dissolution facile dans l'essence de térébenthine.

C. Méhu.

REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE
PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

Sur l'aurine; par MM. R. S. Dale et Schorlemmer (2). — Il y a quelques années, MM. Kolbe et Schmitt ont découvert, en faisant agir l'acide oxalique sur le phénol, une matière colorante orangée qui a pris dans le commerce les noms d'aurine ou coralline jaune. Cette matière, telle que la produit aujour-

(1) *Neues Jahrb. f. Pharm.*, janv. 1873, d'après *Polyt. Notizbl.*
(2) *Chemical News*, t. XXVI, p. 199.

d'hui l'industrie, est un mélange dont MM. Dale et Schorlemmer ont réussi à extraire le principe colorant pur et cristallisé.

Dans ce but, ils mettent le produit commercial en solution alcoolique et additionnent la liqueur d'alcool ammoniacal; il se forme un précipité cristallin qu'on purifie par des cristallisations à chaud dans l'acide acétique concentré. L'aurine pure se dépose par le refroidissement en belles aiguilles rouge orange, brillantes, présentant parfois des reflets bleuâtres, et dérivant d'un prisme rhomboïdal droit. Elle fond vers 220°. Elle est soluble dans les alcalis en formant des liqueurs fortement colorées en rouge.

La composition de l'aurine varie un peu avec la pureté du phénol employé pour sa préparation. Celle provenant du phénol commercial a une composition qui correspond à la formule $C^{42}H^{16}O^{6}$, tandis que les cristaux obtenus avec du phénol pur se rapprochent de la composition $C^{40}H^{14}O^{6}$. Les auteurs représentent sa formation par la relation suivante :

$$3C^{12}H^{6}O^{2} + 2C^{2}O^{2} = C^{40}H^{14}O^{6} + 2H^{2}O^{2}.$$

Dans tous les cas, l'aurine est différente de la coralline dont le point de fusion (159°) est notablement inférieur.

L'aurine en solution alcoolique étant soumise à l'action de l'acide sulfureux se combine à ce gaz en donnant des cristaux rouges à reflets verts contenant une molécule d'acide sulfureux pour deux molécules d'aurine, et 9 équivalents d'eau. L'aurine se combine également aux bisulfites alcalins en formant des composés cristallins peu stables.

Traitée par la poudre de zinc, l'aurine en solution alcoolique se transforme en *leucaurine*, $C^{40}H^{16}O^{6}$, substance cristallisable dans l'acide acétique en prismes volumineux.

L'industrie prépare avec l'aurine deux autres matières colorantes : la *coralline rouge* ou *péonine* et l'*azurine* ou *azuline*. Le premier de ces produits s'obtient en chauffant l'aurine vers 150° avec de l'ammoniaque aqueuse, et le second par l'action de l'aniline sur l'aurine. Les auteurs n'ont pas réussi jusqu'à présent à obtenir de ces deux composés des produits définis susceptibles d'être étudiés.

Sur la brésiline; par M. Em. Kopp (1). — La brésiline, matière colorante rouge du bois de Brésil, a été découverte par M. Chevreul. M. E. Kopp a trouvé que cette substance est assez abondante dans les croûtes brunes qui se séparent dans la préparation de l'extrait de bois de Brésil, préparation faite sur des quantités énormes pour la teinture. Ces croûtes, ou bien encore les substances solides qui se séparent de l'extrait mou conservé pendant un certain temps, sont constituées par de la brésiline mélangée à sa laque calcaire, aussi sont-elles une excellente matière première pour préparer la brésiline. Dans ce but, on les broie avec de l'eau contenant 5 p. 100 d'acide chlorhydrique, puis on lave le résidu à l'eau bouillante additionnée de 10 à 15 p. 100 d'alcool; cette dernière liqueur filtrée abandonne par refroidissement de beaux cristaux de brésiline.

A l'état de pureté parfaite, cette substance est incolore et donne des solutions aqueuses également incolores tant qu'on les soustrait à l'action de l'air, mais qui, sous l'influence de celui-ci, jaunissent d'abord, puis rougissent très-rapidement. L'eau chargée d'un peu de soude caustique la dissout en prenant une belle couleur cramoisi : la liqueur ainsi obtenue devient incolore quand on la chauffe avec un peu de poudre de zinc, mais se colore de nouveau par l'action de la plus faible trace d'oxygène. C'est là, dit l'auteur, un des réactifs les plus sensibles de l'oxygène libre.

Par la distillation sèche, la brésiline donne un liquide peu coloré qui, filtré et évaporé au bain-marie, fournit de la résorcine. Suivant l'auteur, cette décomposition constitue le mode le plus facile et le plus économique de préparation de la résorcine. Cette dernière substance peut d'ailleurs être reconnue par la réaction suivante qui est très-sensible : l'acide sulfurique fumant la dissout en prenant une coloration jaune orange qui va en s'accentuant de plus en plus, passe au vert, puis, après une demi-heure, devient bleue; à 100° le liquide bleu ainsi produit passe au pourpre, puis redevient jaune orange par addition d'eau, et rouge carmin présentant une fluorescence très-manifeste après neutralisation de l'acide par la soude.

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VI, p. 446.

La composition de la brésiline correspond à la formule $C^{44}H^{18}O^{14}$. Il est possible que ce corps soit rattaché à la résorcine et à l'hématoxyline de la manière indiquée par la relation suivante :

$$\underset{\text{Brésiline.}}{C^{44}H^{18}O^{14}} + H^2O^2 = \underset{\text{Hématoxyline.}}{C^{32}H^{14}O^{12}} + \underset{\text{Résorcine.}}{C^{12}H^6O^4}.$$

Sur l'acide aconique; par M. Fr. Meilly (1). — Dans ses recherches sur les dérivés bromés de l'acide pyrotartrique, M. Kékulé a fait connaître l'existence d'un acide qu'il a désigné sous le nom d'acide aconique. Ce corps dérive par élimination d'acide bromhydrique de l'acide pyrotartrique bibromé

$$\underset{\text{Ac. pyrotart. bibromé.}}{C^{10}H^6Br^2O^8} = 2HBr + \underset{\text{Ac. aconique.}}{C^{10}H^4O^8}.$$

M. Meilly a étudié ce corps intéressant jusqu'ici à peine entrevu.

L'acide aconique forme dans l'eau des cristaux très-nets dépourvus d'eau. Il est soluble dans l'alcool et l'éther, fusible à 154°. Sauf celui d'argent, ses sels sont tous solubles et cristallisables. Il est vraisemblablement bibasique, mais cependant les sels à 2 équivalents de métal n'ont pas pu être préparés. L'aconate mono-méthylique cristallise en longues aiguilles fusibles à 85°; il présente une réaction acide, mais ne peut être transformé en sels sans se saponifier.

Ces derniers faits rapprochent l'acide aconique de son homologue l'acide muconique obtenu par MM. Limpricht et Delbrück en enlevant de l'acide bromhydrique à l'acide dibromadipique, homologue de l'acide dibromopyrotartrique

$$\underset{\text{Ac. dibromadipique.}}{C^{12}H^8Br^2O^8} = 2HBr + \underset{\text{Ac. muconique.}}{C^{12}H^6O^8}.$$

D'ailleurs l'acide muconique, sous l'influence de la baryte, se dédouble en acides acétique et succinique

$$\underset{\text{Ac. muconique.}}{C^{12}H^6O^8} + 2H^2O^2 = \underset{\text{Ac. acétique.}}{C^4H^4O^4} + \underset{\text{Ac. succinique.}}{C^8H^6O^8}.$$

Or, dans les mêmes conditions, l'acide aconique se dédouble en acides formique et succinique

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VI, p. 242.

$$C^{10}H^{4}O^{8} + 2H^{2}O^{2} = C^{2}H^{2}O^{4} + C^{7}H^{6}O^{8}.$$

Ac. aconique. Ac. formique. Ac. succinique.

Cette dernière réaction est accompagnée d'une autre donnant naissance à un acide oléagineux dont l'auteur représente la composition par la formule $C^{10}H^{6}O^{10}$ et qui dériverait de l'acide aconique par fixation des éléments de l'eau.

Dosage de l'acide phosphorique; par M. ARCH. KITCHIN (1). — La méthode de dosage de l'acide phosphorique indiquée en premier lieu par M. Leconte et basée sur l'insolubilité du phosphate uranique est presque inusitée quoiqu'elle permette de déterminer directement cet acide en présence de la chaux.

L'auteur s'est attaché à prouver que ce procédé analytique est fort exact, mais dans les modifications de détail qu'il y a apportées, il n'a pas pu éviter le lavage du phosphate d'urane, opération fort lente aux difficultés de laquelle est dû l'abandon de ce mode d'analyse.

D'après lui l'eau chargée d'acétate d'ammoniaque ne dissout que 1/50000 de phosphate uranique, l'eau chargée d'acide acétique 1/67000, et un mélange d'acétate d'ammoniaque et d'acide acétique 1/330000.

Dosage du mercure; par M. J. B. HANNAY (2). — Une première méthode indiquée par l'auteur est volumétrique. Elle est fondée sur ce que le précipité que donne l'ammoniaque dans les persels de mercure est soluble dans le cyanure de potassium : on précipite par une quantité d'ammoniaque fixe, mais plus que suffisante, la liqueur à doser, puis on y verse peu à peu une solution titrée de cyanure de potassium jusqu'à redissolution complète, point très-facile à observer. Le volume de liqueur employé permet de calculer le poids du mercure.

Il est bon de remarquer que si la liqueur à analyser renferme des substances étrangères précipitables par l'ammoniaque autres que le mercure, ce mode de dosage n'est applicable que si l'on sépare préalablement ces substances.

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXVI, p. 279.

(2) *Chemical News*, t. XXVII, p. 129.

Une seconde méthode consiste à peser le mercure après l'avoir précipité par électrolyse dans une capsule de platine. Il y a fort longtemps que ce procédé a été recommandé.

Reproduction artificielle du spath fluor et du sulfate de baryte cristallisés; par MM. Th. SCHEERER et E. DRECHSEL (1). — En fondant du fluorure de calcium amorphe avec du chlorure de sodium et laissant refroidir lentement, puis reprenant par l'eau, on obtient des cristaux octaédriques de spath fluor semblables aux cristaux naturels. Avec les chlorures de potassium et de calcium, on arrive au même résultat.

En chauffant vers 250° en tubes scellés un mélange de fluosilicate de chaux et de chlorure de calcium en solution aqueuse étendue, on obtient également des octaèdres de fluorine, mais quelques-uns d'entre eux présentent les facettes de l'hexaèdre. En chauffant de même du fluorure amorphe avec de l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique, il se forme encore des octaèdres.

En fondant ensemble du fluorure de baryum, du gypse, du chlorure de potassium et du chlorure de sodium, on n'arrive pas, comme l'avaient espéré les auteurs, à faire du sulfate de baryte cristallisé. En chauffant avec de l'eau à 250° du fluorure de baryum et du gypse, il ne se forme pas non plus de sulfate de baryte, mais une combinaison cristallisée de sulfate de baryte et de fluorure de calcium. Les auteurs sont parvenus à reproduire le sulfate de baryte en cristaux analogues à ceux de la barytine naturelle en disposant en haut des branches d'un tube en U rempli d'eau des paquets de papier à filtre très-serrés, renfermant l'un du fluorure de baryum, l'autre du gypse : après un temps considérable la solution des deux sels a donné par double décomposition des cristaux de barytine mélangés avec des hexaèdres de fluorine.

Sur les chlorosulfures de carbone; par M. B. RATHKE (2). — En faisant agir le chlore sur le sulfure de car-

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. VII, p. 63.
(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXVIII, p. 195.

bone, M. Kolbe a obtenu pour la première fois, en 1845, le chlorosulfure de carbone $C^2S^2Cl^2$. Plus tard M. Carius, en chauffant en vase clos un mélange de sulfure de carbone et de perchlorure de phosphore, a préparé le même corps par une réaction que représente la formule suivante :

$$C^2S^4 + PCl^5 = C^2S^2Cl^2 + PS^2Cl^3.$$

M. Rathke a repris ces expériences. Dans aucun cas la réaction indiquée par M. Carius ne lui a fourni la plus petite quantité de chlorosulfure de carbone : dès que le sulfure de carbone est attaqué, il se transforme en chlorure de carbone C^2Cl^4. On n'arrive pas davantage à produire ce corps en faisant agir le sulfure de phosphore sur le chlorure de carbone C^2Cl^4, du sulfure de carbone et du chlorosulfure de phosphore prenant seuls naissance dans ce cas. De même l'action des sulfures métalliques sur le chlorure de carbone et celle des chlorures métalliques sur le sulfure de carbone ne permettent pas d'atteindre le but.

Si, comme l'a indiqué M. Kolbe, on fait agir sur le sulfure de carbone un mélange d'acide chlorhydrique et de bioxyde de manganèse, c'est-à-dire du chlore naissant, après plusieurs semaines l'action est terminée et l'on obtient un produit huileux qui renferme, en effet, du chlorosulfure de carbone $C^2S^2Cl^2$, mais seulement en fort petite quantité. Si en effet on soumet le liquide brut à la distillation fractionnée, en recueillant entre les points d'ébullition du sulfure de carbone et celui du chlorure de carbone, le produit qui distille vers 70° est bien le chlorosulfure $C^2S^2Cl^2$; mais à une température plus élevée vers 145°, il passe d'abord un liquide jaune, puis un corps solide et cristallin fort abondant, dont la composition est $C^2Cl^4S^2O^4$, et qui a été décrit par M. Kolbe. Quant au liquide jaune intermédiaire, il constituait dans les expériences de l'auteur la plus grande partie du produit : c'est un nouveau chlorosulfure de carbone, $C^2S^2Cl^4$, qu'on peut considérer comme du *mercaptan méthylique perchloré.*

Ce nouveau corps s'obtient beaucoup plus facilement en dirigeant un courant de chlore sec dans du sulfure de carbone additionné d'un peu d'iode, et en prolongeant l'arrivée du

gaz jusqu'à ce que le volume du liquide soit augmenté d'un tiers : on verse alors le produit dans l'eau afin de détruire le chlorure de soufre, et pour achever cette dernière réaction on maintient la masse en ébullition pendant deux ou trois heures. On décante le liquide huileux, on le sépare du soufre solide, puis on le chauffe au bain-marie afin de chasser le sulfure de carbone non attaqué et le chlorure de carbone ; enfin on distille à feu nu après avoir séché sur du chlorure de calcium, en recueillant ce qui passe jusqu'à 175°. L'auteur indique un rendement de 32 pour 100 du sulfure de carbone employé.

Purifié, le chlorosulfure $C^2S^2Cl^4$ est un liquide jaune d'or, à odeur repoussante, très-dense (1,712 à 12°), bouillant à 146°,5—148°, décomposable vers 200° en donnant du chlorure de carbone et du chlorure de soufre. L'acide azotique le transforme peu à peu en un composé solide blanc, fusible à 135°, sublimable, qui n'est autre que le corps $C^2Cl^4S^2O^4$ dont il a été question plus haut. Chauffé avec de la planure de zinc vers 160°, il ne donne que fort peu de chlorosulfure $C^2S^2Cl^2$, mais du soufre, du chlorure de zinc, du chlorure de carbone et du sulfure de carbone. L'argent réduit donne une réaction presque aussi compliquée, dans les produits de laquelle cependant le chlorosulfure $C^2S^2Cl^2$ est plus abondant ; toutefois l'action étant des plus énergiques, on doit refroidir la masse : on distille le mélange obtenu au bain de sable et l'on recueille ce qui passe entre 68° et 78°.

Le chlorosulfure de carbone $C^2S^2Cl^2$, correspondant au gaz chloroxycarbonique $C^2O^2Cl^2$, est un liquide rouge foncé, mobile, dont l'odeur rappelle celle de l'oxychlorure de carbone, Sous l'influence de la lumière il se polymérise lentement et se transforme en gros cristaux incolores, inaltérables à l'air, fusibles à 112°,5, qui soumis à l'action de la chaleur reproduisent leur générateur. L'auteur, à cause de l'analogie avec l'aldéhyde méthylique sulfurée $C^2H^2S^2$, qui a la propriété de se condenser en formant une molécule triplée, admet que les cristaux en question ont pour composition $(C^2S^2Cl^2)^3$.

Le chlorosulfure $C^2S^2Cl^2$ est décomposé par les alcalis ; l'alcool le transforme en éther chlorosulfocarbonique. Il agit sur

l'aniline en donnant du sulfocyanure de phényle ou essence de moutarde phénylique :

$$C^2S^2Cl^2 + C^{12}H^7Az = 2HCl + C^2S^2Az.C^{12}H^5.$$

L'auteur n'est pas parvenu à lui enlever Cl^2 pour le transformer en sulfure de carbone.

Dans la préparation du chlorosulfure de carbone $C^2S^2Cl^4$, on obtient en même temps d'autres combinaisons voisines. Si après avoir arrêté la distillation vers 175°, on traite le résidu par du bisulfite de potasse, on obtient un liquide, cristallisable en partie par le refroidissement. Les cristaux séparés mécaniquement recristallisent dans l'alcool en prismes brillants, incolores, plats, fusibles à 57°, dont la composition est $C^4S^6Cl^6$.

Sur l'isocréatine; par M. H. Salkowski (1). **Sur les produits d'addition de la cyanamide**; par M. E. Baumann (2). — M. Volhard a montré que, par l'addition de la cyanamide et de la sarkosine, il se forme de la créatine. Antérieurement Strecker avait constaté que l'alanine, isomère de la sarkosine, s'unit à la cyanamide pour produire un composé qu'il n'avait pas étudié. M. Salkowski s'est occupé de ce dernier composé qui est isomérique avec la créatine, et qu'il désigne sous le nom d'*isocréatine*. L'alanine chauffée avec la cyanamide pure ou mélangée d'alcool ne s'y combine pas, mais la solution aqueuse des deux corps, abandonnée pendant un an, puis concentrée au bain-marie, fournit des petits cristaux d'isocréatine. Ce composé se distingue de son isomère par plusieurs caractères : il cristallise sans eau, il est plus soluble dans l'eau froide, sa solution, bouillie avec de l'oxyde de cuivre, ne se colore pas quand elle ne renferme pas d'alanine.

D'autre part, M. E. Baumann s'est occupé d'un certain nombre de combinaisons de la cyanamide, parmi lesquels figure le même isomère de la créatine sous le nom d'*alacréatine*. L'auteur l'obtient en quelques jours par l'addition d'une petite quantité d'ammoniaque à la solution aqueuse d'alanine

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXVII, p. 77.

(2) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VI, p. 585.

et de cyanamide. Il se dépose d'abord de la dicyanodiamide accompagnée de petits cristaux insolubles dans l'alcool; ces derniers deviennent peu à peu plus abondants. On les recueille, on les fait recristalliser dans l'eau. Ils fondent à 180° en perdant H^2O^2, ils se dissolvent dans 12 parties d'eau à 15° et fort peu dans l'alcool bouillant. En perdant une molécule d'eau sous l'influence de la chaleur, ils se transforment en un nouveau composé, l'*alacréatinine*, qui est à l'alacréatine ce que la créatinine est à la créatine.

L'alacréatinine cristallisée dans l'eau constitue de longues aiguilles hydratées, assez solubles dans l'eau et dans l'alcool. Elle cristallise dans ce dernier véhicule sous forme de rhomboèdres ne renfermant pas d'eau de cristallisation, altérables à l'air en formant des cristaux aiguillés, hydratés, identiques aux précédents. Elle possède des propriétés basiques et forme des sels cristallisables. Elle précipite les azotates d'argent et de mercure. Elle s'unit à un certain nombre de sels, notamment au chlorure de zinc, avec lequel elle produit un composé cristallin.

L'auteur a cherché, mais en vain, à combiner l'uréthane avec la cyanamide, dans le but d'obtenir encore un autre isomère de la créatine.

Sur les dépôts salins des lacs de l'Inde; par M. WALLACE (1). — Un certain nombre de contrées : l'Égypte, la Colombie, la Hongrie, les Indes Orientales, contiennent des lacs dont les eaux, plus ou moins chargées de carbonate de soude, peuvent être exploitées au point de vue de la récolte de ce sel. Le *trona* ou *natron* d'Égypte est connu depuis une antiquité très-reculée; il est formé pour la plus grande partie par du sesquicarbonate de soude. M. Wallace a analysé les dépôts fournis par quatre lacs à natron de l'Inde anglaise, et il a trouvé que les sels qui les composent sont du carbonate et du sesquicarbonate de soude mélangés à parties égales.

Le tableau suivant résume les résultats obtenus :

I. *Dulla Khar*. — Dépôt formé de cristaux durs, généralement bruns, parfois verdâtres.

(1) *Chemical News*, t. XXVII, p. 205.

II. *Nummuk Dulla.* — Dépôt formé de cristaux rosés.
III. *Papree.* — Dépôt amorphe.
IV. *Bhooskee.* — Dépôt terreux gris.

Partie soluble.	I.	II.	III.	IV.
Carbonate de soude sec	65,26	7,24	35,61	24,64
Acide carbonique en excès	7,35	0,54	3,75	2,25
Carbonate de potasse	0,27	—	0,13	—
Chlorure de sodium	0,60	86,66	39,21	20,17
Chlorure de magnésium	0,67	traces	traces	traces
Sulfate de chaux	traces	traces	traces	traces
Alumine et phosphate de chaux	0,50	0,60	0,50	0,30
Eau	23,20	3,60	16,05	20,13
Partie insoluble.				
Carbonate de chaux et de magnésie	4,80	1,13	3,95	15,71
Oxydes de fer et d'aluminium				
Silice				14,45
Matière organique	0,35	0,23	0,80	2,35
	100,00	100,00	100,00	100,00

Sur les sucrates de chaux; par M. S. Benedikt (1). — M. Péligot a fait connaître un certain nombre de *sucrates de chaux* présentant les formules suivantes :

$$C^{24}H^{22}O^{22}.6CaO,$$
$$C^{24}H^{22}O^{22}.4CaO + 2H^2O^2.$$
$$C^{24}H^{22}O^{22}.2CaO.$$

M. Benedikt a obtenu un nouveau sucrate de chaux qui diffère du troisième composé cité par H^2O^2 en plus. Il le prépare de la manière suivante. Il ajoute du chlorure de magnésium à une solution de sucrate de chaux riche en chaux, sépare l'hydrate de magnésie qui se précipite, ajoute de l'alcool à la liqueur filtrée et lave à l'alcool tiède et faible le précipité formé, en opérant à l'abri de l'acide carbonique de l'air. Le corps obtenu desséché dans le vide a pour formule $C^{24}H^{22}O^{22}. 2CaO + H^2O^2$; à 100° il perd une molécule d'eau. Il est soluble dans l'eau froide, et se détruit dans l'eau bouillante en formant du sucrate à 6 équivalents de chaux $C^{24}H^{22}O^{22}.6CaO$, qui se sépare sous forme de poudre cristalline.

JUNGFLEISCH.

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VI, p. 431.

Le Gérant : Georges MASSON.

Paris. — Imprimerie Arnous de Rivière et Cᵉ, rue Racine, 26.

Recherches sur les composés oxygénés de l'azote, leur stabilité et leurs transformations réciproques; par M Berthelot.

J'ai entrepris depuis deux ans une série d'expériences sur la chaleur de formation de tous les composés oxygénés de l'azote: ces expériences sont aujourd'hui complétement terminées, et j'en ferai prochainement connaître les résultats. Dans le cours de leur exécution, j'ai été conduit à étudier la formation et la décomposition des divers oxydes de l'azote, sujet dont quelques points n'avaient pas été repris depuis le temps de Gay-Lussac, de Dulong, de Dalton et même de Priestley. J'ai eu occasion de reproduire également certaines des expériences classiques de notre confrère M. Peligot, sur les acides hypoazotique et azoteux. Je vais exposer celles de mes observations qui me semblent offrir quelque nouveauté.

I. *Acide hypoazotique.* — 1. Examinons d'abord le degré de stabilité de l'acide hypoazotique. On le regarde avec raison comme le plus stable des oxydes de l'azote : en effet, chauffé dans un tube de verre scellé, vers 500°, pendant une heure, il résiste sans donner le moindre indice de décomposition. Il n'exerce d'ailleurs aucune réaction, ni sur l'oxygène à froid, ni sur l'azote libre, au rouge sombre et dans les mêmes conditions.

2. Mais une série d'étincelles électriques le décompose dans un tube scellé à la lampe, rempli vers 30° sous la pression atmosphérique; elle le réduit en ses éléments

$$AzO^4 = Az + O^4.$$

Au bout d'une heure, un quart était déjà détruit. Au bout de dix-huit heures, j'ai obtenu un mélange, probablement voisin de l'équilibre, qui renfermait en volume.

$$Az = 28;\ O + 56;\ AzO^4 = 14.$$

3. La décomposition s'arrête à un certain terme, comme dans tous les cas où l'étincelle développe une action inverse. On sait en effet, depuis Cavendish, qu'elle détermine la com-

binaison de l'azote avec l'oxygène; mais cette combinaison, opérée entre les gaz secs, ne saurait fournir autre chose que de l'acide hypoazotique, attendu qu'il subsiste toujours de l'oxygène libre, ainsi que je vais le montrer. En opérant sur l'air atmosphérique, j'ai trouvé qu'au bout d'une heure, 7,5 centièmes, c'est-à-dire un treizième du volume, avaient donné de l'acide hypoazotique; dix-huit heures d'électrisation n'ont pas modifié sensiblement ce rapport.

Mais je ne veux pas insister sur la valeur numérique de ces limites, dont la mesure exacte réclamerait des expériences plus nombreuses et faites dans des conditions plus variées, comme énergie électrique, comme pression et comme proportions relatives des gaz. Le seul fait que je veuille mettre en lumière, c'est l'existence même des limites, conséquence nécessaire des deux réactions antagonistes.

II. *Acide azoteux.* — 1. Peu de réactions ont été plus étudiées que celle du bioxyde d'azote sur l'oxygène, en présence de l'eau. Aux débuts de la chimie pneumatique, on espérait y trouver un procédé sûr et facile pour mesurer la pureté de l'air par son analyse (*eudiométrie*) ; mais on reconnut bientôt que les rapports entre les volumes des gaz absorbés peuvent varier extrêmement : de 3 : 4 jusqu'à 3 : 12, par exemple, suivant qu'il se forme d'abord de l'acide azotique ou de l'acide azoteux; la solution aqueuse de ce dernier absorbe d'ailleurs assez vite l'oxygène, en devenant de l'acide azotique.

2. Cependant la réaction effective passe toujours par un premier terme défini, l'acide azoteux, comme je vais l'établir,

$$AzO^2 + O = AzO^3.$$

Gay-Lussac avait déjà observé que l'oxygène et l'azote, mêlés en volumes dans le rapport de 1 : 4, en présence d'une solution concentrée de potasse, fournissent seulement un azotite. J'ai reconnu qu'il en est de même *quelles que soient les proportions relatives des deux gaz et l'ordre du mélange*, en présence des solutions alcalines concentrées et même de l'eau de baryte, pourvu que la vapeur nitreuse qui apparaît un moment dans le mélange soit aussitôt absorbée à l'aide de l'agitation dans des tubes suffisamment larges. Non-seulement les rapports

de volume des gaz disparus établissent ce fait, mais les analyses faites sur plusieurs grammes de matière ont montré que la proportion d'acide azoteux formé répond à 96 ou 98 pour 100 du bioxyde employé, dans les expériences bien conduites.

3. Si la réaction a lieu sans absorber à mesure l'acide azoteux, l'acide hypoazotique y apparaît bientôt, et l'analyse indique alors, dans tous les cas où l'oxygène fait défaut, un mélange des trois gaz : AzO^2, AzO^3, AzO^4, quel que soit l'excès relatif du bioxyde d'azote; c'est-à-dire que l'acide azoteux ne subsiste quelque temps, sous forme gazeuse, qu'en présence des produits de sa décomposition. C'est ce mélange complexe et variable avec les circonstances qui constitue le corps appelé *vapeur nitreuse*, toutes les fois que l'oxygène n'est pas prépondérant. La même remarque s'applique d'ailleurs à l'acide liquide ; l'acide azoteux le plus pur qui ait été obtenu (Fritzsche ; Hazenbach) contenait environ un huitième d'acide hypoazotique, d'après les analyses. M. Peligot avait depuis longtemps insisté sur cette circonstance.

4. En présence d'un excès d'oxygène, il se forme ou plutôt il subsiste uniquement de l'acide hypoazotique, comme on le sait par les travaux de Gay-Lussac, de Dulong et de M. Peligot, qui a obtenu par cette voie l'acide cristallisé. Je n'ai pas à revenir sur ce point, si ce n'est pour observer que l'acide azoteux, étant le produit initial de la réaction, même en présence d'un excès d'oxygène, nous sommes forcés d'admettre que c'est l'acide azoteux qui s'unit ensuite avec un second équivalent d'oxygène

$$AzO^3 + O = AzO^4$$

dans un mélange gazeux sec, aussi bien qu'en présence de l'eau. La formation des deux oxydes se succède presque immédiatement. En admettant, d'après les analogies, et conformément à une densité gazeuse approximative donnée par M. Hasenbach, que la formule de l'acide azoteux, AzO^3, représente 2 volumes, la seconde réaction offrirait ce caractère remarquable, et jusqu'ici unique dans l'étude des actions directes, d'une *combinaison gazeuse réelle effectuée avec dilatation* : 3 volumes des gaz composants fournissant 4 volumes.

Il en serait de même de la métamorphose du protoxyde d'azote en bioxyde :

$$AzO + O = AzO^2,$$

si elle pouvait avoir lieu. A la vérité, cette réaction ne s'effectue pas directement; mais j'établirai tout à l'heure l'existence réelle de la décomposition inverse, laquelle offre une anomalie du même ordre et corrélative, à savoir une *décomposition gazeuse simple, effectuée avec contraction :* 4 volumes se changeant en 3 volumes. Cette dernière relation est plus nette, sinon en principe du moins en fait, que la première, attendu qu'elle a lieu entre trois gaz dont la densité est parfaitement connue.

III. *Protoxyde d'azote.* — 1. On enseigne depuis Priestley que le protoxyde d'azote est décomposé par la chaleur rouge en azote et oxygène. J'ai cherché vers quelle température commence cette décomposition et si le bioxyde d'azote apparaît parmi ses produits. Le protoxyde résiste à l'action d'une chaleur modérée, mieux qu'on ne le supposait en général, depuis que MM. Favre et Silbermann nous ont appris que ce gaz est formé avec absorption de chaleur. En le chauffant au rouge sombre vers 520°, pendant une demi-heure, dans un tube de verre de Bohême scellé à la lampe, c'est à peine si 1,5 centième se trouve décomposé en azote et oxygène, sans oxyde supérieur.

2. La compression brusque du protoxyde d'azote, dans un système analogue au briquet à gaz et avec des conditions capables de faire détoner un mélange d'hydrogène et d'oxygène, ne détermine également que des traces de décomposition.

3. J'ajouterai encore que le protoxyde d'azote, mêlé d'oxygène et chauffé au rouge sombre dans un tube scellé, ne fournit pas de bioxyde d'azote ni de vapeur nitreuse.

4. Rappelons enfin, pour achever d'en définir la stabilité, que le protoxyde d'azote n'exerce d'action oxydante à froid sur aucun corps connu, et qu'il n'est absorbé ou décomposé par la potasse aqueuse ou alcoolique à aucune température, susceptible d'être atteinte dans un tube de verre scellé, même avec le concours du temps. Si j'insiste sur ces circonstances, c'est pour les opposer aux propriétés du bioxyde d'azote.

5. J'ai aussi examiné l'action de l'étincelle électrique sur le protoxyde d'azote, principalement pour en étudier les premières phases; car les produits généraux ont été déjà signalés par Priestley, par M. Grove, par MM. Andrews et Tait, ainsi que par MM. Buff et Hofmann. J'opérais dans un tube scellé à la lampe, afin d'éviter toute action secondaire de l'eau ou du mercure. La décomposition s'opère rapidement et la vapeur nitreuse apparaît aussitôt. Au bout d'une minute et avec de faibles étincelles (appareil de Ruhmkorff, mû par 2 éléments Bunsen), un tiers du gaz était décomposé. La partie décomposée s'était partagée en proportion à peu près égale entre les deux actions suivantes :

$$\begin{cases} AzO = Az + O \\ 4AzO = AzO^4 + 3Az. \end{cases}$$

La première action peut être regardée comme due surtout à l'action de la chaleur de l'étincelle, tandis que dans la seconde action la chaleur et l'électricité concourent.

Au bout de trois minutes avec des étincelles plus fortes (6 éléments Bunsen), près des trois quarts du gaz étaient déjà décomposés, toujours de la même manière, la seconde réaction l'emportant un peu sur la première.

On voit par là que le bioxyde d'azote n'apparaît point et ne saurait apparaître dans la décomposition électrique du protoxyde, puisque celle-ci donne toujours lieu à un excès d'oxygène libre. La proportion d'acide hypoazotique formé représentait à peu près le septième du volume final, proportion qui ne doit pas être très-éloignée de celle qui répondrait à l'équilibre définitif produit par l'étincelle, d'après les expériences exposées plus loin. C'est un nouvel argument pour attribuer principalement à l'électricité la formation de l'acide hypoazotique, aux dépens du protoxyde d'azote.

IV. *Bioxyde d'azote.* — 1. Le bioxyde d'azote est réputé l'un des gaz les plus stables de la chimie; cependant on enseigne que l'étincelle (Priestley), ou l'action de la chaleur rouge (Gay-Lussac), le décomposent lentement en azote et acide hypoazotique. En présense du mercure ou du fer, il ne reste que de l'azote (Buff et Hofmann, 1860).

2. Voici ce que j'ai observé. Le bioxyde d'azote, renfermé dans un tube de verre scellé et chauffé au rouge sombre, vers 520°, éprouve un commencement de décomposition. Au bout d'une demi-heure, le volume de bioxyde décomposé s'élevait à près du quart du volume initial. La partie détruite s'était partagée dans ses éléments, d'après les deux réactions suivantes :

$$AzO^2 = Az + O^2, \text{ puis } O^2 + AzO^2 = AzO^4, \text{ soit } 2AzO^2 = Az + AzO^4;$$
$$AzO^2 = AzO + O\text{ ; puis } O + AzO^2 = AzO^3, \text{ soit } 2AzO^2 = AzO + AzO^3.$$

La formation du protoxyde d'azote était prédominante. Une autre expérience, prolongée pendant six heures dans les mêmes conditions, a fourni sensiblement les mêmes résultats : la proportion de bioxyde détruite était la même, et celle du protoxyde d'azote un peu moindre, mais toujours très-considérable. La presque identité de ces deux décompositions, malgré leur durée si différente, mérite attention ; elle tendrait à montrer que la décomposition d'un corps par la chaleur peut s'arrêter à une certaine limite, en présence des produits qu'elle fournit, et même alors que ces produits n'ont aucune tendance à se combiner pour régénérer le composé primitif ; en d'autres termes, nous aurions affaire à une décomposition limitée et non réversible. Mais ce point important réclame une étude plus approfondie avant d'être regardé comme définitivement acquis.

3. L'action de l'étincelle électrique confirme et étend ces résultats. Elle commence à s'exercer avec une extrême promptitude et présente divers termes successifs, très-dignes d'intérêt. J'ai opéré sur le gaz enfermé dans des tubes scellés et avec des étincelles assez faibles (2 éléments).

Au bout d'une minute, un sixième du gaz est déjà détruit ; la proportion en serait certainement plus forte, si les électrodes de platine étaient situés au centre de la masse, au lieu de se trouver à une extrémité, ce qui ralentit le mélange des gaz. Un tiers environ du produit détruit a formé du protoxyde d'azote

$$2AzO^2 = AzO + AzO^3,$$

les deux autres tiers produisant de l'azote et de l'acide hypoazotique

$$2AzO^2 = Az + AzO^4.$$

Au bout de cinq minutes, les trois quarts du bioxyde d'azote étaient détruits, avec formation de protoxyde d'azote et d'acides azoteux et hypoazotique. Le rapport entre le protoxyde d'azote et l'azote, c'est-à-dire entre les deux modes de décomposition, était à peu près le même que plus haut.

Il y a lieu ici de distinguer encore l'action calorifique de l'étincelle, laquelle donne lieu à la formation du protoxyde (corps que l'étincelle n'engendre point en agissant sur les éléments) ainsi qu'à une portion de celle de l'azote libre, et l'action propre de l'électricité, qui tend à faire prédominer l'acide hypoazotique, comme le montre une expérience de plus longue durée.

En effet, le flux d'étincelles, prolongé pendant une heure, ne laisse plus subsister qu'un mélange de bioxyde d'azote non décomposé (13 centièmes du volume initial), de vapeur nitreuse (plus de 40 centièmes) et d'azote; je n'ai pu y découvrir de protoxyde d'azote en proportion sensible. Ce gaz disparaît donc avant le bioxyde, sans doute sous l'influence de la haute température de l'étincelle. Ce fait, opposé en apparence avec la transformation initiale d'une partie du bioxyde en protoxyde, semble indiquer que le bioxyde commence à se décomposer à une température plus basse que le protoxyde et qu'il subsiste cependant, en partie, plus longtemps ou à une température plus haute, en présence des produits de sa décomposition.

Pourtant l'action plus prolongée encore de l'électricité finit par le faire disparaître à son tour, en même temps que diminue le volume de la vapeur nitreuse produite dans la première période. Au bout de dix-huit heures d'électrisation, je n'ai plus trouvé que 12 centièmes de vapeur nitreuse, formée cette fois uniquement par l'acide hypoazotique. Le mélange gazeux renfermait $Az = 44$, $O = 37$, $AzO^4 = 13$ pour 100 volumes du gaz primitif.

En raison de la durée de la réaction et de l'influence antagoniste qui tend à former l'acide hypoazotique dans un mélange d'azote et d'oxygène purs traversés par l'étincelle, le système

ci-dessus doit être regardé comme voisin d'un état d'équilibre.

Mais revenons au bioxyde. En somme, ce composé est moins stable dans les conditions ordinaires que le protoxyde, puisqu'il l'engendre d'abord en se décomposant sous l'influence de la chaleur ou de l'étincelle.

Ici se présente une contradiction apparente entre les propriétés connues des deux gaz. Pourquoi le charbon, le soufre, le phosphore continuent-ils à brûler plus facilement dans le protoxyde que dans le bioxyde d'azote, circonstance qui a fait croire jusqu'ici à une stabilité plus grande du dernier gaz ? L'explication est, je crois, la suivante : d'une part, le bioxyde ne renferme pas plus d'oxygène à volume égal que le protoxyde, et, d'autre part, cet oxygène ne devient réellement disponible en totalité pour les combustions qu'à une température beaucoup plus haute, le bioxyde se changeant d'abord en grande partie en acide hypoazotique, corps réellement plus stable que le protoxyde d'azote. L'énergie comburante du bioxyde à la température du rouge naissant devra donc être moindre que celle du protoxyde, qui se détruit immédiatement en azote et oxygène libre.

4. Le défaut de stabilité du bioxyde se manifeste également dans un grand nombre de réactions lentes opérées sur le gaz pur à la température ordinaire, soit qu'il se résolve en azotite et protoxyde sous l'influence de la potasse (Gay-Lussac), soit qu'il oxyde, à froid et peu à peu, divers corps minéraux (d'après les anciens observateurs) ou organiques, avec mise en liberté, tantôt de tout son azote ($Az + O^2$), tantôt de la moitié ($Az + AzO^4$), tantôt de protoxyde d'azote et même d'ammoniaque. La même cause engendre du protoxyde d'azote, de l'azote et même de l'ammoniaque dans la plupart des réactions où un corps oxydable tend à ramener l'acide azotique à l'état de bioxyde d'azote. Aussi ce dernier gaz, préparé par la réaction des métaux sur l'acide azotique étendu, est-il rarement pur.

5. Une semblable aptitude à des décompositions lentes et multiples est le caractère des composés peu stables et formés avec absorption de chaleur. Je montrerai bientôt que le bioxyde d'azote est comparable sous ce rapport au cyanogène et à l'acé-

tylène; tous ces corps composés offrent une aptitude à entrer en réaction, une sorte de plasticité chimique bien supérieure à celle de leurs éléments et comparable à celle des radicaux les plus actifs : ce que j'explique par l'excès d'énergie emmagasinée dans l'acte de leur synthèse.

En effet, l'énergie potentielle des éléments diminue, en général, dans l'acte de la combinaison ; tandis qu'elle se trouve, au contraire, accrue pendant la formation de l'acétylène, du cyanogène et du bioxyde d'azote. Or, un tel accroissement est évidemment corrélatif avec l'aptitude que ces corps, véritables radicaux composés, possèdent pour contracter directement de nouvelles combinaisons avec les éléments.

Le mécanisme qui préside à la formation synthétique de ces radicaux composés n'est pas moins digne d'attention : c'est, en effet, sous l'influence de l'électricité que l'on obtient la réunion directe, quoique toujours endothermique, des éléments qui engendrent soit l'acétylène lui-même, soit la combinaison hydrogénée du cyanogène, soit la combinaison suroxydée du bioxyde d'azote.

Recherche analytique et toxicologique sur l'acide phénique; par E. Jacquemin, professeur de chimie à l'École supérieure de pharmacie de Nancy.

Communication faite à Lyon à la deuxième session de l'association française pour l'avancement des sciences (août 1873).

L'acide phénique, dont les applications ont été si bien étudiées et indiquées par le docteur Lemaire, est entré largement aujourd'hui dans la pratique chirurgicale et, d'une façon plus timide, dans la pratique médicale. Certes que sa vogue, si bien justifiée d'avance par la théorie, permet d'affirmer que, s'il a déjà rendu d'importants services, il est appelé à en rendre d'immenses à la santé publique du jour où il pénétrera dans la vie de chacun, du jour où sa valeur réelle sera comprise, et lui vaudra sa place dans le régime hygiénique de tous.

Ces considérations conduisent dès lors à accorder plus d'importance à la recherche analytique et toxicologique du phénol,

puisque l'expert, tôt ou tard, sera dans le cas d'en constater plus souvent la présence.

L'emploi du phénol en thérapeutique et surtout comme désinfectant, les erreurs commises dans l'administration de ce médicament, sa présence dans divers produits, et enfin de nombreux cas d'empoisonnement causés par inadvertance démontrent l'importance de cette recherche. Examinons donc les procédés qui sont conseillés en pareil cas et la modification que je propose.

On recommande avec raison de distiller les matières organiques, liquides ou solides, urine, sang ou organes riches en sang, avec un peu d'acide sulfurique ou phosphorique. Si le liquide distillé présente l'odeur caractéristique, on l'agite avec de l'éther et l'on abandonne à l'évaporation spontanée le liquide décanté, pour en soumettre le résidu aux réactifs habituels.

Mais lorsqu'aucun indice ne vient renseigner sur la nature de la substance, cause de l'accident soumis à l'expertise, il convient de suivre le procédé général, publié par le professeur de Dorpat. Les matières à examiner, dit M. Dragendorff, après parfaite division, sont délayées avec de l'eau distillée de manière à rendre la masse très-fluide; on ajoute pour 100 centimètres cubes du mélange 10 centimètres cubes d'acide sulfurique dilué au cinquième, et on laisse digérer le liquide, dont on a constaté l'acidité, pendant quelques heures à 50°; on exprime, et l'on recommence le même traitement avec un même volume d'eau distillée acidulée. Les liquides réunis et filtrés sont évaporés à consistance légèrement sirupeuse; le résidu additionné de trois ou quatre fois son volume d'alcool est filtré après vingt-quatre heures de digestion, et le filtre lavé avec de l'alcool à 70°.

La liqueur alcoolique distillée dans une cornue laisse un liquide aqueux que l'on filtre après refroidissement dans un grand flacon, ou on l'agite à la température ordinaire avec de l'essence de pétrole rectifiée, bouillant à 60°. Le pétrole ayant été décanté, on recommence un traitement semblable pour épuiser, puis on abandonne la solution de pétrole à l'évaporation spontanée dans un certain nombre de verres de montre.

L'odeur du résidu, sa propriété de colorer la peau en blanc

et de précipiter la gélatine et l'albumine appartiennent également à la créosote et au phénol cressylique. Il en est de même de cette coloration bleu foncé que prend un copeau de sapin imprégné d'acide phénique, lorqu'après l'avoir plongé dans de l'acide chlorhydrique on l'expose à l'air, réaction d'ailleurs sujette à caution, suivant mon honorable collègue de la Faculté de médecine de Nancy, le professeur Ritter, qui a vu plus d'un copeau devenir bleu ou vert par l'action de l'acide chlorhydrique seul.

L'eau bromée, qui précipite en blanc jaunâtre des solutions très-diluées d'acide phénique, est certainement une réaction très-sensible; mais bien que le précipité, qui s'obtient très-lentement dans des liqueurs étendues, prenne une structure cristalline, ce n'en est pas moins une réaction plutôt complémentaire que caractéristique.

La transformation de l'acide phénique en acide picrique par l'acide azotique est une réaction fort sensible, mais complémentaire, puisque d'autres substances que le phénol produisent le même résultat.

La propriété que possèdent les sels ferriques de colorer en bleu l'acide phénique constitue une réaction caractéristique; elle est suffisamment sensible lorsque le phénol a été séparé par un des modes indiqués, car, d'après Dragendorff, le sulfate ferrique colore en lilas une solution d'un demi-milligramme par centimètre cube.

La réaction que j'ai découverte, objet de cette communication, repose sur l'extrême facilité avec laquelle on peut transformer le phénol en érythrophénate de soude, sel bleu qui possède un pouvoir colorant très-considérable.

J'ai constaté que l'acide phénique, additionné de son poids d'aniline, puis d'hypochlorite de soude, donnait une liqueur d'un bleu foncé, érythrophénate de soude, remarquable par la pureté et la persistance de sa teinte; que cette couleur virait au rouge sous l'influence des acides, par suite de la mise en liberté de l'acide érythrophénique, et que le bleu reparaissait dès que l'on saturait l'acide rouge par un alcali.

On arrive au même résultat par l'hypochlorite de chaux, mais avec moins de netteté, parce qu'il se forme en même

temps un précipité qui trouble la transparence. Aussi je conseille l'emploi de l'hypochlorite de soude, que l'on prépare si rapidement par l'action d'un léger excès de carbonate de soude sur l'hypochlorite de chaux et filtration, attendu qu'il se prête mieux à tous les cas de recherche.

Une seule goutte de phénol, diluée dans 500 centimètres cubes d'eau, que l'on traite par une goutte d'aniline, puis par de l'hypochlorite de soude, donne une liqueur bleue très-foncée. Qu'à une goutte d'acide phénique on ajoute une goutte d'aniline, puis 2 litres d'eau, et enfin l'hypochlorite de soude, la réaction peut tarder pendant une minute, puis le bleu apparaît, se développe d'une façon très-nette et acquiert, en une heure ou deux, une intensité surprenante et telle qu'en ajoutant deux nouveaux litres d'eau, la teinte bleue est encore si bien marquée que l'on se sent encore assez éloigné de la limite de sensibilité.

Je n'ai pas cherché l'extrême limite de sensibilité de cette réaction, mais c'est incontestablement l'une des plus sensibles de la chimie. Elle est au moins trente fois plus sensible que celle du sulfate ferrique qu'a mesurée Dragendorff. En effet, d'après le chimiste russe, 1 gramme d'acide phénique dans 2 litres d'eau est encore coloré en lilas par le sulfate ferrique, tandis qu'en admettant 0,066 pour le poids d'une goutte de phénol, il s'ensuivrait que 1 gramme d'acide phénique, additionné d'autant d'aniline, colorerait encore en bleu, sous l'influence de l'hypochlorite, 60 litres d'eau. Ainsi, dans le premier cas, la coloration lilas se produit dans les solutions au 1/2000, et, dans le cas de ma réaction, le bleu se manifeste encore dans des solutions au 1/66000.

Cette sensibilité supérieure m'a permis de simplifier le mode de recherche, d'autant plus aisément que la présence des matières organiques telles qu'alcool, savon, matières grasses, etc., pourvu qu'elles soient incolores, ne fait pas obstacle à la production du bleu. Je me suis placé dans les conditions d'un pharmacien qui n'a pas de laboratoire et dont tout l'outillage se réduit à des entonnoirs, à des vases à précipiter, à des tubes. J'ai évité la distillation pour la majeure partie des cas, et réduit mon procédé à quelques opérations simples, qui

permettent, en deux ou trois heures, d affirmer la présence ou de supposer l'absence de l'acide phénique.

Recherche de l'acide phénique dans le sang ou dans divers organes. — Supposons le cas d'un chimiste attaché à une Faculté de médecine, chargé d'examiner la saignée pratiquée à un malade soumis à un traitement interne ou externe à l'acide phénique.

Admettons que 100 grammes de ce sang renferment 0,01 de cette substance, mes expériences ayant été faites dans ces conditions. Je les traite par 2 grammes d'acide sulfurique étendus de 98 grammes d'eau. Le sang, recueilli au sortir de la veine dans une capsule chaude et tarée d'avance, se mélange fort bien par agitation avec le liquide acide; mais lorsqu'on reçoit un coagulum au laboratoire, il faut le diviser dans un mortier de porcelaine avec un certain volume de sable qui déchire le réseau fibrineux, et faire ensuite le mélange. Après une heure de contact, on jette sur une toile mouillée; les matières albuminoïdes qui ont traversé la toile au début s'attachent au fond du vase, ce qui permet de décanter la majeure partie du liquide. On additionne celui-ci de son volume d'alcool à 90° et l'on jette sur filtre.

Ces additions successives d'eau acidulée et d'alcool conduisent à n'avoir plus par centimètre cube que 25 millièmes de milligramme ou 25 millionièmes de gramme. Lorsqu'on a recueilli environ 30 centimètres cubes, on sature l'acidité par le carbonate de soude, on ajoute à l'aide d'une baguette de verre une fraction de goutte d'aniline, et enfin la dissolution d'hypochlorite de soude, qui, plus dense, traverse le liquide et se diffuse imparfaitement à la partie inférieure. Des stries jaunes se manifestent sur le passage du réactif, et la base du verre se teint de même en jaune, qui ne tarde pas à virer au vert, pour passer ensuite au bleu verdâtre. On agite seulement alors, et tout le liquide prend une couleur bleu verdâtre. Il importe d'ajouter suffisamment d'hypochlorite : on acquiert d'ailleurs très-vite le coup de main nécessaire pour la réussite de ces opérations.

Dans un cas d'expertise médico-légale, on opère soit sur le

sang ou sur les organes, le cœur, les poumons ou le foie, ou, dans d'autres cas, sur le tissu musculaire. On incise, on divise aussi bien que possible un poids donné de ces matières, 100 grammes environ, et l'on parfait la division en triturant dans un mortier avec du sable pur. On commence comme je viens de l'indiquer, et, soit que l'essai préliminaire ait donné un résultat positif ou négatif, on exprime ce qui reste sur toile, et l'on traite le résidu pour l'épuiser par la moitié du poids précédent d'eau acidulée à 2 p. 100 d'acide sulfurique; après un contact d'une heure, on jette de nouveau sur toile, on soumet à la presse, et les liquides réunis, additionnés de leur volume d'alcool à 90°, sont, après contact de quelques heures, filtrés au papier dans l'après-midi. Le lendemain, le liquide alcoolique est évaporé au bain-marie dans une cornue munie de son récipient, et si, après le départ de l'alcool, le liquide est quelque peu troublé, ce qui arrive d'ordinaire, on le filtre dans un flacon d'un litre bouchant à l'émeri.

Si l'essai préliminaire, effectué comme je l'ai dit sur une trentaine de grammes de liquide, a démontré la présence de l'acide phénique, on verse dans le flacon de l'éther rectifié, on agite vivement, et, après séparation en deux couches, on décante le liquide éthéré pour reprendre une seconde fois par le même véhicule. L'évaporation spontanée livre l'acide phénique dans un état de concentration tel que l'on pourra répéter sur ces traces toutes les réactions connues, et conserver une fraction de goutte en dissolution alcoolique comme pièce à conviction. Toutefois il ne faut pas oublier, pour reproduire la réaction bleue de l'érythrophénate de soude, la nécessité de saturer au carbonate de soude la portion de résidu sur laquelle on opère, si l'acidité en a été constatée.

Quand l'essai préliminaire n'a donné qu'un résultat négatif, ce qui peut tenir à des quantités si faibles d'acide phénique dans ces 30 grammes qu'elles n'atteignaient pas la limite de sensibilité de la réaction, il est plus convenable dans le doute de continuer par le procédé Dragendorff, et de reprendre le liquide, non plus par de l'éther, mais par du pétrole rectifié bouillant à 60°. Le résidu de cette opération, s'il y en a un, fournira ma réaction s'il y a lieu, ou sera formé par l'une ou

l'autre des substances que ce véhicule est susceptible de dissoudre en présence de l'acide sulfurique.

Le procédé du chimiste russe offre la ressource, dans la négative absolue, de reprendre le liquide aqueux par un autre précieux dissolvant, la benzine.

Recherche dans l'urine. — On emploie environ 200 grammes d'urine que l'on traite par 4 grammes d'acide sulfurique préalablement étendu de 16 grammes d'eau, et l'on maintient à 50° pendant une heure. On ajoute, après refroidissement, un volume égal d'alcool, et, après un certain temps de contact, on filtre et l'on agit comme je viens de l'indiquer.

Recherche dans le lait. — 200 grammes de lait sont chauffés et maintenus à une température voisine de l'ébullition, après avoir été additionnés du mélange ci-dessus d'eau et d'acide sulfurique, jusqu'à séparation entière de la caséine; on filtre le liquide refroidi, on le soumet à l'action de l'alcool, et l'on continue comme précédemment.

J'ai eu par hasard l'occasion d'examiner le lait d'une vache qui, s'étant affreusement blessée au pâturage, avait été pansée à l'acide phénique. Il m'a suffi d'ajouter directement au lait une goutte d'aniline et de l'hyperchlorite pour produire la coloration bleue de l'érythrophénate de soude au bout d'une minute.

Recherche dans un savon au phénate de soude. — 1 gramme de ce savon râpé et dissous dans un peu d'eau distillée fournit en peu d'instants la réaction caractéristique par l'aniline et l'hypochlorite de soude.

Bien que 1 gramme de ce savon puisse renfermer 0,01 d'acide phénique, quantité relativement élevée, la réaction au sulfate ferrique serait inapplicable, parce qu'il se formerait un précipité de savon de fer; l'hypochlorite de chaux ne vaudrait pas mieux par une raison analogue.

Huile à graisser les machines. — Je me contente de les émulsionner avec un volume égal d'une dissolution d'hydrate de soude au vingtième, et de jeter sur un filtre mouillé. Le liquide laiteux qui passe donne très-nettement la réaction, tandis que la partie plus épaisse, restée sur le filtre, ne fait que l'accuser légèrement.

Sur le baume de Tolu; par P. Carles.

Lorsqu'on traite le baume de Tolu par digestion à l'eau bouillante, ce liquide se sursature d'acides organiques dont une partie cristallise par le refroidissement. Quels sont ces acides?

Guibourt dit (*Journ. pharm. et chim.*, t. XVII, p. 84) : Le baume de Tolu sec cède à l'eau bouillante une assez grande quantité d'acides benzoïque et cinnamique. La même opinion est rapportée dans son traité des *drogues simples.* Soubeiran donne, suivant l'analyse de M. Kopp, la composition suivante au baume de Tolu : résine, huile volatile, cinnaméine, acide cinnamique.

Scharling (*Ann. chim. et phys.*, t. XLVII) prétend que le baume de Tolu renferme de l'acide benzoïque libre. M. Riche dit dans ses *Leçons de Chimie*, p. 522 : On trouve l'acide benzoïque dans diverses substances végétales et notamment dans le benjoin et le baume de Tolu. Pelouze et Fremy n'y ont trouvé que de l'acide cinnamique.

Girardin écrit dans son *Traité de chimie* (t. II, p. 247) : L'acide benzoïque et l'acide cinnamique se trouvent réunis dans le baume de Tolu et le baume de Pérou solides.

Enfin, on lit dans le *Dictionnaire* de Littré et Robin : Le baume de Tolu renferme une petite quantité d'acide cinnamique et une grande quantité d'acide benzoïque. Les opinions sur la question sont, on le voit, très-diverses.

Pour notre part, ayant eu l'occasion de traiter séparément par digestion du baume de Tolu *dur* et du baume de Tolu *mou*, nous avons chaque fois obtenu des échantillons d'acides cristallisés par refroidissement. Après deux cristallisations dans l'alcool et dans l'eau, nous avons vérifié l'identité et la pureté en prenant leurs équivalents au moyen d'une liqueur alcaline titrée, suivant la méthode ordinaire. La différence du chiffre de ces équivalents, 122 pour l'acide benzoïque $C^{14}H^{6}O^{4}$ et 148 pour l'acide cinnamique $C^{18}H^{8}O^{4}$, permettait de résoudre facilement le problème.

Or, nous avons trouvé pour l'équivalent de l'acide du

baume sec 147,85 et 148,40 pour l'acide du baume mou. Ces résultats, si conformes à la théorie, permettent d'affirmer que l'acide libre du baume de Tolu dur ou mou n'est pas de l'acide benzoïque ni un mélange de cet acide avec le cinnamique, mais bien de *l'acide cinnamique pur*.

Sur une altération pathologique des feuilles de l'Ionidium austro-caledonicum Vieill.; par M. Louis Crié.

Dans la Nouvelle-Calédonie, les feuilles de l'*Ionidium austro-caledonicum Vieill.* sont quelquefois altérées par un Pyrénomycète du genre *Septoria*. Cette production, que nous signalons pour la première fois, offre quelques points de ressemblance avec le *Phyllosticta buxicola*, mycromycète dont nous avons récemment fait connaître l'évolution (1). Comme ce dernier, notre Septoria de la Nouvelle-Calédonie présente des taches Dépazéennes excentriques et amphigènes. Il ne nous a pas été permis de suivre de près et en détail l'évolution de cette sphère, et nous avons vainement cherché l'origine du *point Dépazéen* (punctum Depazeense).

La longue traînée blanchâtre qui s'étend du sommet à la base de la feuille, et d'un côté seulement, n'est pas le résultat, comme cela arrive, ainsi que nous l'avons démontré dans un bon nombre de Depazea, de l'*irrégularité par confluence* des taches primitivement simples et déterminées; ici la tache est simple, très-étroite, limitée par une zone d'un brun foncé et un peu proéminente. Des points noirâtres, épiphylles sont disséminés çà et là sur la face supérieure de la feuille et constituent l'appareil reproducteur du Septoria. L'examen microscopique prouve que ces appareils sont des pycnides et non des périthèces, puisque nous n'avons pu y observer de spores endothèques. Cette production représente, sans aucun doute, l'état pycnidien d'une sphérie thécasporée; elle n'en constitue pas

---

(1) V. L. Crié. Des rapports qui existent entre la structure des feuilles du *Buxus sempervirens* et l'évolution des taches du *Phyllosticta buxicola*. — *Bull. Soc. Linn. de Norm.*

moins un pyrénomycète fort intéressant à étudier au point de vue de la pathologie végétale.

Ce Septoria n'a été décrit nulle part et nous profitons de cette occasion pour le dédier à M. Chatin, directeur de l'École supérieure de pharmacie de Paris, *Septoria Chatiniana*, Nob.

Epiphylla, maculis amphigenis, limbolibus, elongatis, albescentibus, diametro 6-7 millim. obtinentibus, zonâ nigrescenti-fusca cinctis. Peritheciis (præ Pycnidiis Peritheciis usor). Epiphyllis numerosis, sparsis fuscis, aut nigrescentibus. Sporis 3 sept., ellipticis, nigro-virescentibus.

Habitat in Novâ-Caledoniâ ad folia Ionidii Austr.-Caledonici prope Nagap, unde Cl. Vieillard retulit.

Insignis species, notis expositis a congeneribus facillime dignoscenda.

Sicut iis exsiccatis Austr.-Caledonicis formæ quidem aliæ *Septoriæ Chatinianæ*, sed, sensu nostro, doneo plura specimina inspicere liceat, non satis adhuc distinctæ et castigatæ ut propriæ species habendæ sint.

Le sel en agriculture; par M. BORTIER (1).

L'Association libre des cultivateurs à Ghistelles (Belgique) étant persuadée que l'emploi du sel en agriculture présente des avantages sérieux et donne des résultats incontestablement bons, je crois devoir répondre, en son nom, aux dernières observations de M. Peligot, qui ne partage pas cette manière de voir. Le savant professeur français constate que des haricots cultivés en pots dans une bonne terre, additionnée d'un gramme de sel par litre de terre, présentent une végétation chétive et parfois ne germent pas du tout : il en conclut que l'emploi du sel est sans utilité en agriculture.

Cette expérience de M. Peligot démontre uniquement que si, à une terre qui renferme naturellement une certaine quantité de sel de cuisine, on ajoute encore une quantité considérable

(1) *Journal de l'Agriculture.* Réponse au 5e mémoire présenté par M. Peligot à l'Académie des sciences, ayant pour titre : *De la répartition de la potasse et de la soude dans les végétaux.* Voir le *Journal de pharmacie et de chimie,* t. XVIII, p. 5.

de sel, on rend cette terre stérile. Il s'agit ici d'un gramme de sel par litre de terre, soit d'un kilog. de sel par mètre cube de terre, c'est-à-dire de 1,000 à 10,000 kilog. à l'hectare (suivant que l'on suppose le sel pénétrant soit à 10 centimètres, soit à 1 mètre de profondeur dans le sol). Le sel en agriculture ne peut être employé qu'à raison de 400 à 500 kilog. de sel par hectare; on comprend aisément qu'en triplant ou en décuplant ce chiffre, les conditions chimiques changent du tout au tout. M. Peligot a donc raison d'affirmer, et tout le monde sait, qu'une terre trop salée ne produit pas de récolte; mais il a tort de conclure d'une façon générale de cette expérience, que le sel employé à dose convenable exerce une action *pernicieuse* sur la végétation. — Que dirait-on de celui qui combattrait l'emploi du sel dans les préparations culinaires, sous prétexte que les personnes qui se nourrissent exclusivement de salaisons dépérissent et sont sujettes au scorbut?

Arrivons à la seconde considération sur laquelle M. Peligot se fonde pour prétendre qu'il faut désormais retrancher la soude de la liste des engrais, du moins pour la plupart des plantes.

On sait que la chimie a rendu un immense service à l'agriculture en permettant de déterminer, d'une part, la composition des cendres des végétaux, et d'autre part la composition des terres arables. Chaque plante emprunte au sol une série de produits minéraux dont la nature et les proportions sont à peu près constantes pour une espèce donnée, mais qui varie notablement d'une espèc à une autre. — Telle plante absorbe beaucoup d'acide phosphorique, telle autre beaucoup de chaux, une troisième absorbe à la fois de la potasse et de la soude, telle autre, en fait d'alcali, n'absorbe que la potasse et délaisse la soude.

Théoriquement et pratiquement, il faut que le sol puisse fournir tous les éléments minéraux nécessaires au développement de la plante. L'expérience démontre que si l'on supprime un de ces éléments, la plante reste chétive et se trouve arrêtée dans son développement.

M. Peligot renverse le raisonnement que nous venons de faire et qui est passé à l'état d'axiome en agriculture. — Au

lieu de dire que le sol doit renfermer tous les éléments minéraux que l'on trouve naturellement dans les plantes, il pose en *principe* que le sol ne doit renfermer que les éléments contenus dans les cendres des plantes cultivées; que tout ce qui ne se trouve pas dans les cendres ne peut contribuer en rien au développement de la plante ; que si la plante ne renferme pas de soude, il est complétement inutile d'introduire du sel marin dans le sol. Ce raisonnement est nouveau, mais il n'est basé sur aucune expérience pratique. — Il ne suffit pas de produire sans preuve une pareille thèse ! — Pour trancher cette question, qui n'est pas du domaine de la science spéculative, il faut recourir à des essais pratiques exécutés avec précision; il ne faut pas, comme M. Peligot, opérer sur la première terre fertile venue, en faire l'analyse et négliger d'y doser la seule chose importante à connaître, c'est-à-dire son contenu naturel en sel de cuisine. On s'expose ainsi à introduire du sel dans une terre qui en renferme déjà la dose voulue. Il faut au contraire choisir un terrain très-pauvre en sel marin, mais contenant du reste tous les autres principes nécessaires au développement de la plante; il faut opérer non pas en pots mais en plein champ, et si, dans ces conditions, la partie de terrain salée donne une récolte plus belle et plus abondante que celle qui ne l'est pas, il faut s'incliner et reconnaître que le sel est utile en agriculture. Notre honorable contradicteur n'a jamais procédé ainsi, mais de nombreux agriculteurs l'ont fait et le font encore journellement. Les résultats pratiques obtenus démontrent combien la thèse de M. Peligot est peu fondée.

Le sel marin est incontestablement utile dans un très-grand nombre de cas, soit en fournissant de la soude aux plantes qui en demandent, soit en stimulant les fonctions vitales des végétaux, qui, sous l'influence de cet assaisonnement providentiel, si je puis m'exprimer ainsi, absorbent et digèrent avec plus d'énergie les éléments nutritifs que le sol renferme. Il est bien entendu que, dans ce cas, comme l'a très-bien laissé entrevoir M. Thenard, la récolte étant belle et le rendement considérable, il faut, sous peine d'épuiser le sol, lui restituer tous les ans les éléments minéraux que la récolte enlève.

En me faisant le défenseur convaincu de l'emploi du sel en

agriculture, je ne fais qu'obéir à une conviction profonde basée sur vingt ans de pratique et de résultats concluants.

On me permettra en terminant d'invoquer, à l'appui de mon opinion, l'autorité de quelques savants illustres :

Humphry Davy, dans son ouvrege sur la *Chimie appliquée à l'agriculture* (1800), a été un des premiers à constater les bons effets du sel. Voici comment s'exprime le célèbre chimiste anglais : « L'efficacité du sel me paraît suffisamment établie lorsqu'il est appliqué à légère dose ; il est probable qu'elle dépend de la réunion de plusieurs causes. Quelques personnes s'élèvent contre l'usage du sel, parce que, employé en quantité considérable, il rend les terres stériles ; mais cette manière de raisonner est tout à fait vicieuse. » (Chapitre VII, page 353.)

Johnson, dans ses *Observations sur l'emploi du sel en agriculture*, a publié une série nombreuse d'expériences des plus concluantes.

M. Girardin, dans sa *Courte instruction sur l'emploi du sel en agriculture*, rappelle qu'en Bretagne et en Basse-Normandie, on a la vieille habitude d'arroser les fumiers avec l'eau de mer.

Le sel mélangé au fumier ou employé en compost, dans la proportion de 400 à 500 kilog. par hectare, possède encore l'inappréciable avantage d'absorber l'humidité de l'atmosphère et de la mettre à la disposition des plantes qui souffrent de la sécheresse.

Lecoq, dans ses remarquables mémoires, *Recherches sur l'emploi des engrais salins*, constate que le sel est favorable au froment, à l'orge et surtout à la luzerne. Les résultats qu'il a obtenus sur la luzerne sont les plus concluants : 300 kilog. de sel employés par hectare et mélangés avec deux tiers de calcaire, ont fourni une quantité de luzerne beaucoup plus considérable qu'une autre partie du champ ayant reçu la même quantité de calcaire non mélangé de sel.

M. Barral, dans son ouvrage estimé, *Statique chimique des animaux appliquée à la question de l'emploi agricole du sel*, cite, entre autres expériences, les bons résultats que l'on obtient de l'emploi du mélange de 10 p. 100 de sel au guano, et de l'excellent effet résultant de 400 à 500 kilog. de sel dissous dans du purin destiné à l'arrosement d'un hectare de terre.

M. James Caird fait, en faveur de l'emploi du sel, plusieurs citations dans une publication qu'on s'est empressé de traduire : *Situation économique et agricole des comtés d'Angleterre*.

M. Jenkins, secrétaire de la Société royale d'agriculture d'Angleterre, nous écrit de Londres (1er mars 1872), que « en ce qui concerne l'usage du sel en agriculture, la question a été pratiquement résolue (*pratically settled*) en Anglererre depuis plusieurs années, et que l'emploi judicieux de ce précieux auxiliaire ne saurait donner lieu à aucune controverse ».

M. Malaguti, doyen de la Faculté des sciences de Rennes, appelé à émettre son opinion dans une enquête sur les engrais industriels, s'exprime ainsi : — « On se sert du sel à deux points de vue différents : pour la nourriture du bétail et pour l'amendement des terres. En ce qui concerne l'alimentation du bétail, je crois que la question est déjà vidée. Comme amendement pour les terres, je ne mets pas en doute que le sel ne soit un véritable aliment pour la plupart des plantes, surtout lorsqu'il est mélangé avec des phosphates terreux, des composts ou des fumiers. Si quelqu'un s'avisait de soulever la question de l'utilité du sel en agriculture anglaise, il serait considéré comme tout à fait en état de distraction. »

Liebig dans son dernier traité intitulé : *Les lois naturelles de l'agriculture,* tome II, page 363, s'exprime ainsi : « Lorsque le sel de cuisine seul parvient à augmenter les produits d'un sol, ou bien lorsque l'action des sels ammoniacaux et du salpêtre du Chili s'accroît par une addition de sel de cuisine, nous avons toute raison de croire que l'effet de ces trois sels dépend principalement de la faculté qu'ils possèdent de disperser les éléments contenus dans le sol et de les rendre assimilables. » Il cite ensuite les expériences faites par M. Kuhlmann sur une prairie naturelle qu'il fuma : 1° avec du sel ammoniac ; 2° avec un mélange de sulfate d'ammoniaque et de sel de cuisine. L'addition du sel de cuisine dans deux expériences successives a donné par hectare un surcroît notable de récoltes en foin. Ce surcroît a été dans la première expérience de 640 kilog.; dans la seconde, il a atteint le chiffre énorme de 1,987 kilog., c'est-à-dire que sans sel marin la récolte était, dans le premier cas, de 2,533 kilog., que par le sel marin elle

a été portée à 3,173 kilog., et que dans le second cas, par l'addition du sel marin, la récolte s'est accrue de 3,700 kilog. à 5,687.

Plus loin, page 365, le célèbre chimiste constate que, par l'emploi du sel de cuisine dans la culture de l'orge et du froment, on augmente considérablement le produit de la récolte tant en paille qu'en grain. Voici du reste le tableau qui se rapporte à ces deux cultures :

Fumure.

	Sel ammoniacal.		Sel ammoniacal et sel de cuisine.		Augmentation du produit par l'addition du sel de cuisine.	
Orge.	Grain.	Paille.	Grain.	Paille.	Grain.	Paille.
Parcelle I. .	6,355	16,205	14,550	27,020	8,195	10,815
Parcelle II. .	8,470	16,730	16,510	36,645	8,040	19,915
Parcelle III.	7,280	17,920	9,887	24,832	2,607	6,912
Parcelle IV.	6,912	18,287	11,130	27,969	4,218	9,682

Fumure.

Froment d'hiver.	Grain.	Paille.	Grain.	Paille.	Grain.	Paille.
Parcelle I. .	19,600	41,440	29,904	61,400	10,304	19,600
Parcelle II. .	21,520	38,940	31,696	71,960	10,176	33,020
Parcelle III.	25,040	57,860	31,416	74,984	6,376	17,124
Parcelle IV. .	27,090	65,100	34,832	74,684	7,742	9,584

Ces résultats peuvent se passer de commentaires et plaident plus chaleureusement la cause du sel marin que tous les raisonnements théoriques possibles.

Liebig, s'appuyant sur ces deux expériences, précise davantage la pensée qu'il exprime dans les premières lignes de cette citation ; il dit : « Dans ces deux séries d'expériences, les rendements, tant en grain qu'en paille, s'accrurent notablement par l'addition du sel de cuisine ; et je crois inutile de faire remarquer de nouveau que cet accroissement eût été impossible, s'il ne s'était pas trouvé dans le sol une certaine quantité d'acide phosphorique, de silice, de potasse, etc., susceptibles de devenir actifs, mais *qui n'auraient pas agi sans la présence du sel de cuisine qu'il a suffi d'ajouter, pour les rendre efficaces.* »

C'est pour n'avoir pas tenu compte de la nature du sol sur lequel on opérait ; c'est pour ne pas s'être assuré si ce sol ne renferme pas naturellement une certaine quantité de sel ma-

rin ; c'est pour n'avoir pas employé le sel dans la proportion voulue, qu'il y a eu tant de mécomptes et qu'il s'est produit sur cette question des opinions si diverses. Aujourd'hui, grâce à des expériences mieux dirigées et plus complètes, grâce surtout à la suppression de l'impôt du sel dans plusieurs pays, nous voyons s'accroître de jour en jour le nombre des partisans de l'emploi du sel en agriculture.

Les promoteurs du sel se voient encore méconnus, comme l'ont été pendant si longtemps ceux qui préconisaient l'emploi des cendres, de la suie et du guano, matières, qui, disait-on, épuisaient le sol. Les cendres, la suie et le guano ont été réhabilités le jour où l'on a su en faire un emploi *judicieux*. Il en sera de même du sel, dont la cause sera bientôt gagnée sur le continent comme elle l'est déjà en Angleterre.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

Note sur de nouveaux dérivés du propyle (suite) ; par M. A. Cahours (1).

M. Cahours fait connaître quelques nouvelles combinaisons éthérées qui se rattachent à la série du propyle.

Oxalate de propyle. — Lorsqu'on distille l'alcool propylique anhydre avec de l'acide oxalique desséché employé, soit seul, soit additionné du tiers de son poids d'acide sulfurique, il se condense dans le récipient un liquide incolore et limpide que l'eau sépare en deux couches. La couche supérieure, qui est un peu plus légère que l'eau, étant lavée avec une solution de carbonate de soude, puis à l'eau distillée, est desséchée sur du chlorure de calcium. Le liquide étant soumis à la distillation commence à bouillir vers 85° ; mais le thermomètre monte rapidement, et la majeure partie passe entre 205 et 215°.

Cette dernière portion étant soumise à une nouvelle rectification donne finalement un liquide incolore très-limpide, doué d'une odeur aromatique qui rappelle celle de l'éther

(1) Voir *Journal de pharmacie et de chimie*, t. XVII, p. 363.

oxalique, et dont la densité, peu différente de celle de l'eau, est représentée par le nombre 1,018 à 22°. Ce composé, qui présente la composition de l'éther oxalopropylique, est représenté par la formule

$$C^4O^6(C^6H^7O)^2 = C^{16}H^{14}O^8.$$

Il bout régulièrement entre 209 et 211°. Une dissolution aqueuse d'ammoniaque le transforme rapidement en oxamide. Lorsqu'on fait agir sur cet éther une dissolution alcoolique d'ammoniaque, en évitant de l'employer en excès, la liqueur ne se trouble pas. Soumise à l'évaporation, cette dissolution abandonne une belle substance cristallisée, correspondant à l'oxaméthane. C'est l'*éther oxalopropylique*,

$$C^4H^2AzO^6C^6H^7O.$$

Chauffé dans un petit tube, ce composé fond en un liquide incolore, puis exhale des vapeurs qui se condensent en prismes déliés sur les parties froides du tube.

L'éther oxalopropylique se décompose assez rapidement au contact de l'eau, en régénérant l'acide oxalique et l'alcool propylique, qui ont servi à sa préparation. La décomposition est encore plus prompte lorsqu'on remplace l'eau pure par une dissolution de potasse ou de soude.

Carbonate de propyle. — Le sodium agit sur l'oxalate de propyle sous l'influence de la chaleur de la même manière que sur son homologue éthylique. On observe les mêmes phénomènes, et la conduite de l'opération est exactement la même. Le produit de la réaction étant traité par l'eau, il se sépare un liquide éthéré qui, lavé, séché sur du chlorure de calcium et soumis à la distillation, passe, pour la plus grande partie, entre 150 et 165°. Ce produit, soumis à de nouvelles rectifications, donne finalement un liquide bouillant entre 156 et 160°, dont la densité est de 0,968 à la température de 22°.

C'est un liquide incolore et très-limpide, dont l'odeur suave rappelle celle du carbonate d'éthyle. Bouilli avec une solution concentrée de potasse caustique, il se dédouble avec régénération d'alcool propylique. Au contact d'une dissolution aqueuse d'ammoniaque, il se change lentement, à la température ordinaire, en *uréthane propylique*, qui se sépare par l'évaporation

de la liqueur sous la forme de prismes magnifiques. La transformation est plus rapide avec une dissolution alcoolique.

Sa composition est représentée par la formule

$$C^{14}H^{14}O^{6} = C^{2}O^{4}(C^{6}H^{7}O)^{2}.$$

Salicylate de propyle. — Ce composé s'obtient en soumettant à la distillation un mélange d'alcool propylique, d'acide salicylique et d'acide sulfurique concentré, ces trois corps étant employés dans les rapports de 2,2 et 1. Le liquide condensé dans le récipient étant traité par l'eau, il se sépare une huile qui vient nager à la surface. On la purifie par un lavage à l'eau chargée de carbonate de soude, qui la débarrasse d'une petite quantité d'acide sulfureux qu'elle tenait en dissolution; on la lave ensuite à l'eau distillée, puis on la fait digérer pendant quelques heures sur du chlorure de calcium; enfin on la rectifie.

L'ébullition du liquide commence à 85° et se maintient pendant quelques instants entre cette température et 92°; puis elle s'élève très-rapidement, et les deux tiers du liquide environ passent entre 230 et 240°. Une nouvelle distillation fournit cet éther à l'état de pureté.

Ainsi purifié, le salicylate de propyle est un liquide incolore, limpide et très-réfringent. Son odeur suave rappelle celle du salicylate de méthyle. Sa densité est de 1,021 à 21°. Il bout entre 238 et 240°. Sa saveur est chaude et aromatique. Peu soluble dans l'eau, à laquelle il communique néanmoins son odeur, il se dissout en toutes proportions dans l'alcool et l'éther.

Sa composition est représentée par la formule

$$C^{14}H^{5}O^{5}C^{6}H^{7}O = C^{20}H^{12}O^{6}.$$

De même que ses homologues inférieurs, les salicylates de méthyle et d'éthyle, le salicylate de propyle s'unit aux alcalis, avec lesquels il forme des combinaisons cristallisables. Distillé sur de la baryte, il se dédouble en acide carbonique qui s'unit à l'alcali et en phénate de propyle qui se dégage. Nous reviendrons tout à l'heure sur ce produit, qu'on peut préparer au moyen d'un procédé plus commode.

Le chlore et le brome agissent énergiquement sur le salicy-

late de propyle et donnent naissance à des produits de substitution qui cristallisent très-bien.

L'acide nitrique fumant, ajouté par petites portions et refroidi, transforme le salicylate de propyle en nitrosalicylate ou indigotate de propyle, que l'eau sépare sous la forme d'une huile jaune pesante. Emploie-t-on l'acide en excès et fait-on bouillir, on obtient une belle cristallisation d'acide picrique; enfin, par son contact avec une dissolution aqueuse d'ammoniaque, il se transforme à la longue en salicylamide.

Je n'ai pas cru devoir pousser plus loin l'étude de ce composé dont les analogies avec ses homologues inférieurs font prévoir quels sont les dérivés qui pourront naître de son contact avec les réactifs.

Phénate de propyle. — Nous avons dit précédemment qu'en distillant le salicylate de propyle sur de la baryte anhydre cette base se changeait en carbonate avec formation de phénate de propyle.

Ce composé peut s'obtenir plus facilement et plus économiquement en chauffant en vase clos, à une température de 100 et 110°, l'iodure de propyle avec une dissolution alcoolique de phénate de potasse. La réaction étant terminée au bout de quelques heures, on laisse refroidir les tubes dont on extrait le contenu. De l'eau, ajoutée à ce produit, détermine la séparation d'une huile qu'on lave à plusieurs reprises avec de l'eau alcaline, puis à l'eau pure; on la dessèche ensuite sur du chlorure de calcium; enfin on la rectifie.

Ce liquide commence à bouillir vers 160°; mais bientôt la température s'élève à 190°, et la presque totalité distille entre 190 et 195°.

Une nouvelle rectification fournit le phénate de propyle à l'état de pureté parfaite.

C'est un liquide incolore, très-mobile, dont l'odeur suave rappelle celle du phénate d'éthyle. Sa densité est de 0,968 à la température de 20°. Il bout régulièrement entre 190 et 191°.

Le brome l'attaque vivement en donnant, lorsqu'on l'emploie en excès et que l'on fait intervenir la chaleur, un produit incolore, cristallisé en belles aiguilles blanches.

L'acide nitrique fumant l'attaque avec une grande énergie.

Lorsqu'on laisse tomber, en effet, cet acide sur du phénate de propyle, chaque goutte produit un bruissement en arrivant au contact de ce liquide, qui prend une coloration d'un brun rougeâtre en même temps que, un peu au-dessus du liquide, apparaît contre les parois du tube une couche mince d'une belle couleur d'indigo. En continuant l'addition progressive de l'acide, il arrive bientôt un moment où l'action s'arrête. De l'eau versée sur ce produit détermine la séparation d'une huile brun rougeâtre plus pesante que l'eau.

Si, au lieu de s'arrêter à ce point, on ajoute de l'acide et qu'on chauffe jusqu'à ce qu'il ne se manifeste plus d'action, à l'ébullition, il se forme un nouveau produit que l'eau précipite sous la forme d'une huile pesante d'un jaune clair.

L'acide sulfurique concentré le dissout, comme ses homologues inférieurs, et donne un acide copulé.

La composition du phénate de propyle est représentée par la formule

$$C^{12}H^{5}(C^{6}H^{7})O^{2} = C^{18}H^{12}O^{2}.$$

Azotite de propyle. — Lorsque l'on fait passer dans de l'alcool propylique, qu'il faut avoir soin de maintenir froid, un courant d'acide nitreux provenant de l'action de l'acide azotique sur l'amidon, ces deux corps réagissent immédiatement l'un sur l'autre. Si l'on arrête le courant, dès que les vapeurs ne paraissent plus absorbées, on peut considérer la réaction comme terminée. De l'eau ajoutée à la liqueur, qui est fortement acide, détermine aussitôt la séparation d'une huile qui vient nager à la surface.

Cette dernière étant lavée, d'abord avec une dissolution de carbonate de soude, puis à l'eau pure, est séchée sur du chlorure de calcium anhydre et finalement soumise à la rectification.

Le thermomètre, qui marque à peine 40° lorsque l'ébullition commence à se déclarer, se maintient pendant quelque temps entre cette température et 50°. Entre ces limites, j'ai recueilli une proportion assez notable de produit, puis la température s'est élevée rapidement à 100° et s'est maintenue pendant quelque temps entre 105 et 112; il ne restait alors dans la cornue qu'une quantité de liquide insignifiante.

Le produit le plus volatil étant soumis à de nouvelles rectifications distille pour la plus grande partie entre 43 et 46°.

Ce composé, qui est le véritable homologue de l'éther nitreux, dont il reproduit les principales propriétés, et l'isomère du nitropropane, est un liquide incolore, très-mobile, brûlant avec une flamme jaunâtre, et dont l'odeur analogue à celle de l'éther nitreux rappelle fortement celle des pommes de reinette. Sa densité est de 0,935 à 21°.

Sa composition est représentée par la formule

$$C^6H^7AzO^4 = \left.\begin{matrix} C^6H^7 \\ AzO^2 \end{matrix}\right\} O^2.$$

Quant au produit le moins volatil qui, après purification, bout entre 108 et 110°, et dont je n'ai pas fait l'analyse, il paraît constituer le nitrate de propyle.

Sur une combinaison de l'urée avec l'acétyle chloré; par M. D. Tommasi.

Ce composé, qui résulte de la substitution d'un atome d'acétyle monochloré C^2H^2ClO à un atome d'hydrogène dans l'urée, et que je désignerai sous le nom de *chloracétylurée*

$$\left.\begin{matrix} CO'' \\ (C^2H^2ClO)H \\ H^2 \end{matrix}\right\} Az^2,$$

se produit par la combinaison directe de l'urée avec le chlorure d'acétyle chloré.

Pour préparer ce composé, on introduit dans un ballon à long col, bien sec, une molécule d'urée préalablement desséchée à 100°, et une molécule de chlorure de chloracétyle pur. Le mélange des deux corps se fait sans dégagement de chaleur; mais bientôt il s'établit une vive réaction, la masse devient liquide, s'échauffe très-fortement et entre en ébullition; des torrents d'acide chlorhydrique se dégagent, en même temps qu'une masse blanche, solide, s'attache contre les parois du ballon. On abandonne la réaction à elle-même, et lorsqu'elle est complétement terminée, on chauffe le ballon pendant quelques

heures au bain-marie, afin d'achever la réaction qui est exprimée par la formule suivante :

$$\left.\begin{matrix} CO'' \\ H^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} Az^2 + \left.\begin{matrix} (C^2H^2ClO)' \\ Cl \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} CO'' \\ (C^2H^2ClO)'H \\ H^2 \end{matrix}\right\} Az^2.$$

Le produit blanc qui recouvre les parois du ballon est lavé à plusieurs reprises avec de l'eau distillée froide, exprimé entre des doubles de papier et dissous dans l'alcool bouillant; on filtre la solution alcoolique, et on l'abandonne à elle-même pendant vingt-quatre heures. Au bout de ce temps, la capsule se trouve tapissée de beaux cristaux légèrement colorés en jaune, que l'on purifie par plusieurs cristallisations dans l'alcool avec du noir animal.

La chloracétylurée cristallise en fines aiguilles incolores, insolubles dans l'eau froide, peu solubles dans l'eau bouillante. L'alcool à 40° la dissout faiblement à froid, en assez grande quantité à chaud. Chauffée au bain d'huile dans un tube à essai, elle commence à se décomposer vers la température de 160°; en même temps une faible partie du produit non altéré se sublime et se dépose sur les parois froides du tube en fines aiguilles blanches et soyeuses. Chauffée sur une lame de platine, la chloracétylurée fond et dégage des vapeurs blanches. L'acide nitrique fumant l'attaque à la température ordinaire avec dégagement de produits gazeux, parmi lesquels j'ai constaté la présence de l'acide carbonique. L'acide azotique concentré la dissout très-peu à froid, en plus grande quantité à chaud, sans qu'il y ait décomposition. Il en est de même des acides sulfurique, chlorhydrique et acétique.

La chloracétylurée n'est précipitée ni par le nitrate mercureux ni par l'azotate d'argent.

Lorsqu'on fait réagir l'hydrogène naissant sur la chloracétylurée, au lieu d'obtenir de l'acétylurée et de l'acide chlorhydrique, on obtient un composé cristallisable très-soluble dans l'eau froide. N'ayant pas encore à ma disposition une quantité suffisante de ce nouveau produit, il m'a été impossible d'en faire l'analyse.

L'analyse de la chloracétylurée conduit à la formule suivante :

$$C^3H^5ClO^2Az^2.$$

Lorsqu'on place sur l'extrémité de la langue une petite parcelle de chloracétylurée (environ 1/2 milligramme), on n'accuse aucune sensation particulière; mais bientôt, au bout de deux à trois minutes, on éprouve dans le larynx une saveur brûlante accompagnée d'une douleur très-vive et une gêne assez sensible de la respiration. Ces symptômes disparaissent ordinairement au bout d'une heure.

On peut conclure des expériences faites sur les animaux que la chloracétylurée n'appartient pas à la classe des poisons violents.

Note sur le guano; par M. E. CHEVREUL.

Dans cette note je me propose de faire sonnaître un sel formé d'*acide phosphorique*, d'*ammoniaque*, *de potasse* et d'*eau*, que je n'avais point encore rencontré dans les guanos dont j'ai parlé précédemment, et en outre quelques faits relatifs à l'*acide avique* et à un autre *acide volatil* dont l'odeur se rapproche de celle de l'acide phocénique.

J'ai obtenu le *phosphate ammoniaco de potasse hydraté* d'une cristallisation lente de l'eau mère d'une première cristallisation; il s'est produit dans le premier lavage d'un guano que m'avait remis M. Barral.

Ce sel est en cristaux plus volumineux, plus décidément prismatiques que les cristaux obtenus des premiers lavages d'autres guanos.

A l'état de pureté ils sont incolores et parfaitement limpides.

Ils sont plutôt alcalins à l'hématine qu'acides.

Ils précipitent l'azotate d'argent en jaune citrin, comme le font les phosphates tribasiques.

Ils précipitent en blanc le chlorure de baryum; le précipité est soluble dans l'acide chlorhydrique étendu.

Chauffés dans un tube de verre, ils éprouvent d'abord la fusion aqueuse; de la vapeur d'eau se dégage avec de l'ammoniaque, et une fumée blanche se condense à l'état solide.

Le résidu de la distillation, fondu en verre, dégage de fines bulles gazeuses probablement ammoniacales; enfin il présente une matière vitreuse soluble dans l'eau, très-acide au papier

bleu de tournesol. Restait à savoir si c'était de l'acide phosphorique pur ou uni à une base fixe.

On décomposa par l'eau de baryte pure 10 grammes de sel dissous dans l'eau. Il fallut employer un assez grand excès de baryte pour précipiter la totalité de l'acide phosphorique, par la raison qu'il restait dans la solution de l'ammoniaque et, comme je vais le dire, de la potasse, de sorte qu'après la précipitation de l'acide phosphorique il fallut faire passer de l'acide carbonique, afin de précipiter l'excès de la baryte. Après avoir filtré la liqueur, évaporé de l'eau et de l'ammoniaque, on obtint un résidu de potasse précipitant immédiatement le chlorure de platine.

J'y recherche maintenant la présence de la soude au moyen du chlorure de platine.

Enfin le phosphate de baryte, décomposé par l'acide sulfurique, donna de l'acide phosphorique parfaitement caractérisé.

J'ai dit que le sel précédent avait été obtenu par une cristallisation lente de l'eau mère d'une première cristallisation. Celle-ci s'était produite lors de la concentration du premier lavage du guano dans le vide, séché par l'acide sulfurique; il va sans dire qu'il s'était d'abord dégagé une quantité notable de carbonate d'ammoniaque qui m'avait obligé à renouveler l'acide.

Quoi qu'il en soit, il s'était produit, dans le vide, des cristaux plus minces et plus allongés que les précédents.

Ce sel ne m'a pas paru absolument leur identique, quoique contenant certainement de l'acide phosphorique, de l'ammoniaque, de la potasse et de l'eau.

30 grammes de sel, à la vérité coloré, mis avec 10 grammes d'eau, ont fait une légère effervescence due à de l'acide carbonique, comme le prouve le petit appareil que je mets sous les yeux de l'Académie. Du reste, je remarque que des cristaux d'*oxalate ammoniaco de potasse*, obtenus avec d'autres guanos, présentent le même phénomène; ils retiennent donc, comme les précédents, du carbonate d'ammoniaque effervescent.

Les cristaux du phosphate ammoniaco de potasse dont je parle maintenant, qui avaient été lavés à l'eau distillée, puis

pressés entre du papier joseph, distillés dans un tube de verre, ont décrépité, dégagé de la vapeur d'eau ammoniacale, du carbonate d'ammoniaque qui a cristallisé. Il est resté un résidu noir qui, dans le tube, est devenu d'une blancheur parfaite; en se tuméfiant, ce résidu m'a paru du phosphate de potasse, peu acide en comparaison du précédent.

Je ne puis donc le considérer, en ce moment, comme identique au précédent, quoique je ne puisse y méconnaître ni l'acide phosphorique, ni l'ammoniaque, ni la potasse.

Sur les diverses conditions dans lesquelles le plomb est attaqué par l'eau; par M. AD. BOBIERRE.

J'ai pu constater, à bien des reprises, que le plomb, toutes choses égales d'ailleurs, s'altère surtout dans des tuyaux où l'action de l'eau est aidée par celle de l'air.

Lorsqu'un doublage de navire est piqué et corrodé, tous les navigateurs savent que l'usure a surtout lieu à la ligne de flottaison ou dans les portions fouettées par l'eau aérée, c'est-à-dire *là où il y a action alternative de l'eau, de l'oxygène et de l'acide carbonique;* les portions de doublage complétement immergées sont, au contraire, les moins usées.

Un fait analogue a été l'objet de mes études, dans une expertise : un réservoir en plomb, de très-belle qualité et servant dans un établissement hydrothérapique, était *piqué* rapidement et mis hors de service. L'analyse et l'examen physique du métal me démontrèrent qu'il était de fabrication et de laminage irréprochables; mais le bassin était fréquemment et complétement vidé, puis ensuite, rempli à l'aide d'un jet de liquide tombant d'une hauteur de 1 mètre et s'écrasant littéralement à la surface du plomb. En pareil cas, le phénomène d'oxydation et de carbonisation était maximum.

Ayant été ultérieurement appelé à constater des phénomènes d'empoisonnement saturnin très-intense dans une propriété voisine de Nantes, je m'aperçus que, si le tuyau de conduite de l'eau était recouvert d'une couche boueuse d'hydrocarbonate de plomb, c'est que, par sa position et ses nombreuses in-

flexions, ce tuyau offrait des chambres à air et, par suite, toutes les conditions voulues pour activer l'oxydation.

A Nantes, les tuyaux de répartition des eaux alimentaires sont en plomb, et, bien que le liquide contienne à peine des traces de calcaire, il n'y a pas d'accidents, à la condition essentielle que le métal soit toujours immergé.

Les hygiénistes savent que les eaux consommées par les marins, à bord des navires pourvus de cuisines distillatoires, sont souvent plombifères. Il est facile de démontrer, ici encore, que l'altération du métal est surtout causée par l'action simultanée de l'eau et des gaz qui s'en dégagent pendant la distillation. Pour m'en assurer, j'ai distillé de l'eau de mer, comme l'avait fait avant moi M. le docteur Lefèvre, à Brest, et j'ai vu que, au contact de serpentins en plomb pur ou en plomb étamé par simple contact avec l'étain en fusion, l'eau distillée obtenue était très-plombifère. Si l'on introduisait dans la cucurbite quelques grammes de lait de chaux, le produit distillé ne renfermait plus que des traces de métal vénéneux. La même opération, effectuée à l'aide de serpentins ne renfermant que 10 de plomb pour 90 d'étain, a fourni de l'eau plombifère ou pure, selon que la distillation était conduite avec ou sans lait de chaux, à la condition toutefois de perdre les premiers produits de l'opération. Ces résultats s'expliquent facilement lorsqu'on réfléchit que le chlorure de magnésium de l'eau de mer (je pourrais ajouter les iodures, bromures et sulfures) donne lieu, par l'ébullition, à des émanations attaquant d'autant mieux le plomb qu'elles sont aérées et élevées à la température de 100°.

Donc, *à l'exception des eaux pluviales ou distillées*, les eaux potables n'attaquent en général les tuyaux de plomb d'une manière sensible que *si la surface métallique est alternativement en contact avec l'air et avec l'eau.*

Une autre série de recherches m'a conduit à cette autre conclusion, que la plus grande quantité de matière vénéneuse d'un liquide plombifère obtenu par le contact de l'eau ordinaire avec des tuyaux de plomb est *en suspension*, et que, dans certains cas, la filtration de cette eau *sur du calcaire* lui ôte toute propriéte vénéneuse.

Nouvelles recherches sur la préparation du kermès; action des carbonates alcalins et des bases alcalino-terreuses sur le sulfure d'antimoine; par M. A. Terreil.

M. Terreil résume ainsi le résultat de ses recherches :

1° Par voie humide, pour produire le kermès, par l'action du carbonate alcalin sur le sulfure d'antimoine, il faut que le carbonate soit décomposé en acide carbonique et en alcali; ce dernier passe en partie à l'état de sulfosel d'antimoine, et en partie à l'état d'antimonite. Le sulfosel en dissolution bouillante dissout un excès de sulfure d'antimoine, et c'est cet excès de sulfure dissous qui se reprécipite mélangé d'antimonite peu soluble et qui constitue le kermès. Le carbonate de soude seul peut produire cette réaction.

2° Le carbonate de potasse n'est point décomposé, par voie humide, par le sulfure d'antimoine; on n'obtient donc dans ce cas ni kermès ni sulfosel d'antimoine avec le carbonate de potasse. Ce caractère, tout à fait inattendu, permet de constater la présence de la soude, même en quantité infiniment petite, dans les carbonates de potasse du tartre et dans le bicarbonate de potasse, sels que l'on considère comme purs et avec lesquels j'ai toujours obtenu des quantités plus ou moins grandes de kermès, selon leur degré de pureté. J'ajouterai que, dans ce cas, la quantité de sulfure d'antimoine entrée en dissolution pourrait permettre de doser la soude.

Pour obtenir du carbonate de potasse très-pur, j'ai dû décomposer du sulfate de potasse pur par la baryte et transformer la potasse obtenue en carbonate par l'acide carbonique. Ce carbonate de potasse pur ne dissout pas trace de sulfure d'antimoine par voie humide.

3° Par voie sèche le carbonate de potasse pur, fondu avec le sulfure d antimoine, donne une masse qui, reprise par l'eau bouillante, fournit une liqueur qui laisse déposer beaucoup de kermès en se refroidissant, et qui retient peu d'antimoine en dissolution. Dans les mêmes conditions, le carbonate de soude donne une liqueur qui retient presque tout l'antimoine à

l'état de sulfosel, et qui ne laisse déposer que peu de kermès.

4° Le sulfure d'antimoine n'attaque point le carbonate de chaux par voie humide.

5° Le sulfure d'antimoine est attaqué par un lait de chaux; il se produit une liqueur qui laisse quelquefois déposer, en se refroidissant, une très-petite quantité d'une substance d'un jaune de chrome, mais qui retient ordinairement tout le sulfure d'antimoine à l'état de sulfosel; elle contient également de l'antimonite de chaux, qui cristallise, plus tard, en petites tables à six faces. Au contact de l'air, sous l'influence de l'acide carbonique, la liqueur se décompose : elle laisse déposer peu à peu tout son antimoine à l'état de kermès brun foncé.

6° Les hydrates de baryte et de strontiane n'attaquent point le sulfure d'antimoine.

Il résulte des faits qui précèdent :

Que la préparation du kermès, par voie humide, ne peut se faire qu'avec le carbonate de soude;

Que, par la voie sèche, le carbonate de potasse produit plus de kermès que le carbonate de soude;

Que le carbonate de potasse n'a aucune action sur le sulfure d'antimoine, par voie humide, et que ce caractère devient un moyen analytique qui permet de constater la présence de la soude dans les carbonates de potasse;

Que l'hydrate de chaux attaque, par voix humide, le sulfure d'antimoine, tandis que les hydrates de baryte et de strontiane sont sans action sur ce sulfure.

Origine de la levûre de bière. MM. Trécul et Pasteur. — Nous avons publié dans le numéro de janvier le travail de M. Pasteur sur un *nouveau procédé de fabrication de la bière*. M. Trécul s'est élevé contre les doctrines de ce savant chimiste au sujet de l'origine de la levûre de bière. Il rappelle qu'en 1868 il a reconnu la transformation du *Mycoderma cerevisiæ* en levûre de bière et en *Penicillium*, ainsi que Turpin l'avait déjà observé.

Il fait remarquer, d'un autre côté, que les spores du *Penicillium* se changent en *Mycoderma* et en levûre de bière, et il lui semble que la parenté de la levûre et du *Penicillium* est ainsi démontrée. M. Trécul dit avoir prouvé que les *Mycoderma* trop âgés ne se convertissent pas en levûre. Suivant lui, on ne doit pas partager ces êtres inférieurs en *anaérobies* et en *aérobies*, parce qu'ils se comportent de la même manière en présence de l'oxygène.

M. Pasteur combat à son tour la doctrine de la transformation des espèces; il ne saurait admettre que les matières albuminoïdes puissent s'organiser d'elles-mêmes en des êtres nouveaux. Suivant lui, M. Trécul n'a produit jusqu'à ce jour, à l'appui de cette assertion, aucune expérience rigoureuse, tandis qu'il a démontré l'erreur de son hypothèse par de nombreuses expériences. C'est ainsi que le jus de raisin ne peut produire des cellules de levûre que par l'apport de poussières extérieures, naturellement existantes à la surface des grains et de la grappe.

M. Pasteur fait ressortir les nombreuses causes d'erreur des observations de M. Trécul. En prenant les précautions connues, on n'obtient pas les transformations dont parle ce botaniste.

Cette discussion, trop vive de part et d'autre, n'a, du reste, apporté aucune observation originale; on s'est borné à interpréter diversement les faits connus.

Application du phosphate d'ammoniaque et de la baryte à l'épuration des produits sucrés; par M. Lagrange. — Les méthodes d'épuration actuellement employées dans l'industrie sucrière, dit M. Lagrange, reposent presque toutes sur l'action de la chaux et l'élimination de cet alcali par l'acide carbonique. Elles laissent subsister dans les produits sucrés une certaine proportion de matières organiques et de sels minéraux qui s'opposent, dans une certaine mesure, à la cristallisation du sucre. C'est ce qui cause la formation des mélasses et l'entraînement du sucre dans les résidus.

Le procédé proposé par l'auteur repose sur l'élimination des

sels organiques de chaux, de potasse et de soude, et des sulfates alcalins existant dans les produits sucrés, en combinant l'action de la baryte et du phosphate d'ammoniaque. Le phosphate d'ammoniaque est utilisé avec succès pour la décomposition des sels organiques de chaux qui résistent à l'action de l'acide carbonique et qui donnent de très-grandes difficultés dans le travail des sucres; il se forme dans cette réaction du phosphate de chaux, et l'ammoniaque est mise en liberté.

Les jus et les sirops ne contenant plus de chaux, ne tardent pas à devenir neutres, puis acides, par suite de l'évaporation de l'ammoniaque. On emploie alors la baryte ou le sucrate de baryte obtenu préalablement avec les mélasses et les sirops pour compléter l'épuration des produits sucrés. La baryte décompose les sulfates et plusieurs sels à base de potasse ou de soude, et donne naissance à des composés insolubles. Les alcalis sont mis en liberté, favorisent l'insolubilité des sels organiques de baryte et servent à l'entretien de l'alcalinité des sirops privés de chaux. On empêche ainsi la formation si facile du glucose aux dépens du sucre cristallisable.

Le phosphate d'ammoniaque est introduit dans les sirops à 20° Baumé, après le traitement par la chaux et l'acide carbonique et après avoir déterminé la quantité de chaux par l'analyse hydrotimétrique de façon à ne laisser dans les sirops qu'un millième de chaux absorbable par le noir. Puis on ajoute la baryte dans la proportion des sulfates et des matières organiques. Les sirops bouillants sont ensuite dirigés sur des filtres Taylor, puis sur le noir en grain.

La proportion de phosphate d'ammoniaque cristallisé est de 800 grammes par 1,000 kilogrammes de sucre et celle de la baryte de 3 kilogrammes, lorsque le sucre titre, en moyenne, 88°. L'applieation de ce procédé élève notablement le rendement habituel.

Recherches sur de nouveaux dérivés du butyle; par M. Cahours. — M. Cahours a préparé avec l'alcool butylique de fermentation très-pur, le mercure butyle, le zinc butyle, l'aluminium butyle, le stanbutyle, ainsi que les éthers oxalo et silicobutylique.

Stanbutyle. — Lorsqu'on chauffe en vase clos de l'iodure de butyle avec un alliage d'étain et de sodium, à 6 p. 100 de métal alcalin, réduit en poudre grossière, l'attaque commence à froid et s'effectue complétement à la température de 100°. Après une digestion d'environ douze heures à cette température, le résidu des tubes est repris par l'éther qui dissout tout l'iodure de tristanbutyle formé. La liqueur éthérée, filtrée, puis soumise à la distillation au bain-marie, laisse pour résidu une huile pesante, de couleur ambrée, mobile, très-limpide, passant en entier à la distillation, entre 292 et 296°. Sa densité est de 1,540 à 15°. Sa composition est représentée par la formule $Sn(C^8H^9)^3I$.

Distillé sur des fragments de potasse humectés d'eau, l'iodure de tristanbutyle donne naissance à de l'iodure de potassium et à une huile incolore, pesante, visqueuse, qui passe à la distillation. C'est un oxyde de tristanbutyle qui bleuit le papier de tournesol rouge et donne avec les acides des sels qui cristallisent très-nettement.

Mercure butyle. — En faisant agir un amalgame à 2 p. 100 de sodium sur de l'iodure de butyle additionné de 1/10 de son poids environ d'éther acétique et en traitant par l'eau la matière pâteuse qui a pris naissance, M. Cahours a préparé un liquide pesant, renfermant le mercure butyle formé, mélangé d'un peu d'iodure de butyle et d'éther acétique. En soumettant le produit brut à plusieurs rectifications il a obtenu un liquide incolore, réfringent, qui distille de 205 à 207°. Sa densité est de 1,835. Il est très-soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Lorsqu'on ajoute à ce liquide des parcelles d'iode, on entend un léger bruissement et il se forme des écailles blanches brillantes d'*iodure de mercure butyle.*

Zinc butyle. — L'auteur a obtenu ce composé en faisant agir le zinc sur le mercure butyle, dans des tubes scellés à la lampe, à la température de 120 à 130°, pendant quelques heures. Le liquide extrait des tubes est ensuite distillé dans un courant d'acide carbonique, puis soumis à une nouvelle rectification.

Le zinc butyle est un liquide incolore, répandant à l'air d'épaisses fumées inflammables, lorsqu'elles sont un peu

chaudes. L'eau le décompose avec violence. Il bout à 186°.

Aluminium butyle. — On l'obtient par l'action de l'aluminium sur le mercure butyle. C'est un liquide incolore, répandant à l'air des fumées blanches; il brûle avec une flamme éclairante dans laquelle se déposent des flocons d'alumine; l'eau le décompose avec violence en donnant naissance à de l'hydrure de butyle et à de l'alumine gélatineuse.

Sa composition est représentée par la formule $Al^2(C^6H^7)^3$.

Éther silicobutylique, $C^{32}H^{36}SiO^8 = \left.\begin{matrix} Si \\ (C^8H^9)^4 \end{matrix}\right\} O^8$. — Pour obtenir cet éther, on fait agir par petites portions, dans une cornue de verre, sur 51 grammes de chlorure de silicium, 89 grammes d'alcool butylique de fermentation parfaitement anhydre. Il se dégage de l'acide chlorhydrique en abondance et presque tout le liquide passe entre 250 et 265°. On le soumet ensuite à de nouvelles rectifications.

L'éther silicobutylique est un liquide incolore, très-mobile et très-réfringent, dont l'odeur rappelle celle de l'alcool butylique. Sa densité est de 0,953 à 15°.

Éther oxalobutylique, $C^{20}H^{18}O^8 = \left.\begin{matrix} C^4O^4 \\ (C^8H^9)^2 \end{matrix}\right\} O^4$. — Ce composé s'obtient facilement en distillant un mélange d'acide oxalique desséché et d'alcool butylique anhydre. Le liquide obtenu étant rectifié, bout entre 224 et 226°; il est incolore, très-limpide et a une odeur forte et aromatique. Sa densité est de 1,002. Il est insoluble dans l'eau et soluble en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther.

Action de certaines substances toxiques sur les poissons de mer; par MM. Rabuteau et Papillon. — Les auteurs ont reconnu qu'en général les poisons organiques agissent sur les poissons de la même façon que sur les espèces appartenant aux autres groupes du règne animal. Ainsi, ils ont placé un certain nombre de petits poissons dans de l'eau de mer contenant par litre 2 1/2 centigrammes de strychnine, et ils ont observé qu'au bout de quatre heures ces animaux étaient morts, après avoir présenté des accès convulsifs plus ou moins

prononcés. Ils ont étudié aussi les effets de la strychnine au moyen d'injections sous-cutanées.

Les effets de la morphine employée en injection sous la peau, sur les mêmes animaux sont semblables à ceux que l'on observe en administrant cet alcaloïde aux autres vertébrés. On remarque, chez la torpille, par exemple, la perte de la sensibilité, du mouvement et du pouvoir électrique.

La thébaïne en injection sous la peau d'une plennie, à la dose de 10 centigrammes d'une solution au 1/40 de chlorhydrate de cet alcaloïde, cause une vive agitation; au bout de dix minutes, l'animal se couche sur le dos et ne respire plus; après vingt-cinq minutes, il est en état de mort apparente : on l'ouvre et l'on constate que le cœur bat encore.

La thébaïne a excité de violentes convulsions chez la raie, tandis qu'elle n'en a pas provoqué chez la plennie. P.

REVUE PHARMACEUTIQUE.

Nouveau procédé de préparation du sirop d'écorces d'oranges; par M. de Beck. — Le sirop d'écorces d'oranges ne devrait renfermer que les principes amers et aromatiques des écorces de Bigarades, mais il est très-difficile de l'obtenir exempt de matières inertes et mucilagineuses.

Beaucoup de procédés ont été indiqués pour l'obtenir. Voici celui que conseille M. de Beck.

Zestes d'écorces d'oranges dites *Curaçao de Hollande*. . . .	40	grammes.
Eau sucrée bouillante, renfermant la moitié de son poids de sucre blanc.	750	—
Sirop simple à 36° B.	750	—
Eau distillée.	Q. S.	

On réduit d'une part les zestes en fragments ténus et on les humecte de 50 grammes d'eau distillée bouillante afin de les imprégner complétement de liquide. On introduit la pâte humide dans un petit appareil à déplacement, et on la couvre avec soin.

On concentre, d'autre part, au moyen d'une douce chaleur, les 750 grammes de sirop pour les réduire au poids de 625 grammes. Au bout d'une demi-heure de contact, on verse 100 grammes d'eau sucrée bouillante et on laisse digérer pendant trois heures. On soutire la liqueur; on renouvelle deux fois la même opération avec la même quantité de menstrue, on laisse écouler les liqueurs médicamenteuses, et on épuise le résidu par une quantité suffisante d'eau distillée bouillante pour que la colature obtenue puisse restituer au sirop simple sa densité primitive.

Après le refroidissement complet, le sirop doit marquer 36° à l'aréomètre.

Obs. Ce *modus faciendi* est long et présente une certaine difficulté dans son exécution; aussi est-il plus probable qu'on aura recours de préférence, pour la préparation du sirop d'écorces d'oranges, soit au procédé du Codex français, soit à l'emploi de l'extrait hydroalcoolique. (*Journ. d'Anvers.*)

Sur le sirop-saccharure d'ipécacuanha; par M. DANNECY. — M. Dannecy a proposé, il y a quelques années, la préparation de saccharures constituant un moyen aussi commode qu'expéditif pour obtenir, sans frais de manipulation, des tisanes limpides et exactement dosées, ce qu'on n'obtient pas toujours par le procédé ordinaire.

Aujourd'hui il applique ce procédé à la préparation de saccharures qu'il appelle *sirops-saccharures*, lesquels se conservent bien et sont dosés de manière que, dans un même volume, ils renferment une quantité de médicament égale à celle des sirops ordinaires. M. Dannecy le recommande surtout pour les sirops très-altérables et qui cependant ont besoin d'être conservés longtemps. C'est ainsi qu'il l'a appliqué avec succès, dit-il, pour remplacer le sirop d'ipécacuanha. Sous cette forme, ce sirop est inaltérable et son emploi est des plus simples, puisqu'il suffit de délayer une cuillerée de saccharure dans une petite quantité d'eau pour constituer un sirop.

La préparation se fait dans les proportions suivantes :

	gr.
Extrait d'ipécacuanha repris par l'eau.	1,40
Sucre blanc.	120,00

Chaque cuillerée de saccharure pesant 12 grammes, renferme 14 centigrammes d'extrait d'ipécacuanha et forme avec une proportion d'eau convenable une cuillerée de sirop liquide.

(*Bull. thér.*)

Sur la gomme arabique; par M. GRÆGER. — Tout le monde connaît les beaux travaux de M. Fremy sur la gomme arabique. Cet habile chimiste est le premier qui ait appelé l'attention sur les rapports spéciaux qui existent entre la substance organique de la gomme et ses éléments minéraux ou résidus de sa cendre.

En reprenant les expériences de M. Fremy, M. Græger s'est proposé surtout de déterminer avec précision les bases combinées à l'acide gummique, car on leur attribue un rôle prédominant dans cette combinaison.

Analyse de la gomme. = La gomme desséchée à l'air contenait, en moyenne 11,6 p. 100 d'eau :

20 grammes de gomme sèche donnent	gr. 0,670	ou 3,35	p. 100 de cendres.
20 — — —	0,610	ou 3,05	—
20 — — —	0,640	ou 3,10	—
20 — — —	0,600	ou 3,00	—
En moyenne.		3,15	p. 100 de cendres.

En calculant pour de la gomme séchée à 100°, on obtient 3,563 p. 100. (Les morceaux de gomme choisis pour l'incinération étaient limpides et nettoyés de toute poussière.)

Cette composition, réduite en centièmes, donne pour la gomme sèche :

Substance organique.	85,25
Cendres.	3,15
Eau.	11,60
	100,00

et pour la gomme anhydre :

Cendres.	3,563
Matières organiques.	96,437
	100,000

Analyse de la cendre. — 100 parties de cendres ont donné :

	I.	II.	III.
Chaux.	46,70	54,63	44,53
Magnésie.	12,61	14,38	26,18
Potasse.	40,69	30,99	29,29
	100,00	100,00	100,00

En adoptant 3,563 p. 100 pour moyenne de la quantité de cendre contenue dans la gomme desséchée, on trouve que 96,437 parties de substance organique y sont en moyenne à 4,45 parties de potasse ou à 2,644 parties de chaux.

La gomme est donc un sel de chaux qui ne contient que 3 p. 100 de cette base; l'acide gummique possède, en effet, une capacité de saturation très-faible, comme tous les acides gélatineux, et si chez ces acides la capacité de saturation augmente, ce n'est qu'à mesure que transformés par nos moyens chimiques, ils s'éloignent de leur nature organisée primitive.

Les nombres qui précèdent coincident avec les résultats d'un grand nombre d'autres analyses faites dans le même but, de sorte qu'il faut admettre que le rapport des bases de la gomme à sa substance organique est constant, et non qu'il dépend des circonstances suivant lesquelles la quantité de chaux serait tantôt augmentée et tantôt diminuée. (*Un. Ph.*)

Caustique iodé contre le lupus; par M. Riesberg.

Iode.	4 grammes.
Glycérine.	8 —

On fait dissoudre. Pour combattre le lupus on étend cette solution à l'aide d'un pinceau, une fois tous les deux jours, sur les parties malades et l'on applique par-dessus une feuille de gutta-percha. Ce traitement doit être continué pendant plusieurs semaines, tant qu'il se forme des ulcérations nouvelles.

Lotion contre l'eczéma; par M. Hardy.

Bichlorure de mercure.	10 à 20 centigrammes.
Eau distillée.	100 grammes.

On fait dissoudre. Cette solution est employée en lotion pour calmer les démangeaisons produites par l'eczéma. On administre en même temps des bains amidonnés ou des bains de vapeur. (*Union méd.*) T. G.

SÉANCE DE LA SOCIÉTÉ DE PHARMACIE DE PARIS DU 7 JANVIER 1874.

Présidence de M. Grassi.

Le procès-verbal de la séance précédente est lu et adopté.

En quittant le fauteuil de la présidence, M. Grassi remercie la Société de la bienveillance qu'elle lui a témoignée.

M. Regnauld remercie également ses collègues de l'honneur qu'ils lui ont fait en le nommant président pour l'année 1874.

M. Planchon, nommé vice-président, adresse lui-même quelques paroles de remercîments à la Société.

La correspondance manuscrite comprend :

Une note de M. Stanislas Martin sur une écorce portant le nom de *Fedegoso* qui vient de Moscou et qui est employée par les peuples de l'Équateur. M. le président prie M. Planchon de vouloir bien examiner cette écorce.

Une lettre de M. le président de la Société de prévoyance relative aux examens des élèves stagiaires et aux modifications apportées par la Société de pharmacie, dans sa dernière séance, au programme adopté par la commission mixte. Le conseil d'administration de la Société de prévoyance exprime le vœu que les nouvelles modifications qui pourraient être votées par la Société de pharmacie soient renvoyées au préalable à la commission mixte.

Une lettre de M. Carles avec une note sur le baume de Tolu.

Une lettre de M. Cotton, pharmacien, qui envoie la liste de ses travaux et demande le titre de membre correspondant de la Société de pharmacie. Cette demande est renvoyée à une commission composée de MM. Planchon, F. Vigier et F. Wurtz.

Une lettre de M. Andrade, pharmacien à Porto, qui demande le titre de membre correspondant étranger. Cette demande est renvoyée à la même commission.

Une lettre de John Éliot Howard qui remercie la Société de l'avoir nommé membre correspondant étranger.

Une lettre de M. Vuaflard qui s'excuse de ne pouvoir assis-

ter à la séance et envoie son rapport sur les comptes du trésorier.

Une note sur le vin de quinquina, adressée par M. Lebeuf, pharmacien à Bayonne, qui demande à être compris parmi les candidats au titre de correspondant. Renvoi à la commission précédemment nommée.

M. Baudrimont présente de la part de MM. Jolly et Paquelin une note concernant l'action des acides sur les phosphates insolubles et sur l'action des alcalis sur les dissolutions acides des phosphates insolubles. Cette note est renvoyée à l'examen de MM. Baudrimont, Gobley et Méhu.

La correspondance imprimée comprend :

Un numéro du Journal de pharmacie de l'Est; deux numéros du Journal de pharmacie et de chimie; un numéro du Journal de pharmacie de Philadelphie; un exemplaire du rapport de M. Martin Barbet de Bordeaux sur les cimetières; trois numéros du *Pharmaceutical Journal;* l'Écho médical; deux numéros du Bulletin de la Société de pharmacie de Bruxelles; deux numéros du Journal de pharmacie d'Anvers; cinq numéros du Journal de pharmacie qui se publie à Vienne; un numéro de la Gazette médicale de Bordeaux; le Moniteur thérapeutique; l'Art dentaire; trois numéros de la Réforme pharmaceutique de Madrid; un numéro du Journal de thérapeutique de M. Gubler.

M. Mayet présente de la part de son fils une thèse de pharmacie ayant pour titre : *Études sur la glycérine et les glycérés.* M. Boudet fait ressortir l'importance de ce travail en lisant les conclusions qui le terminent.

M. Planchon rend compte d'une lettre qui lui a été adressée par M. Hanbury avec un échantillon de résine tacamaque. D'après ce savant, cette résine proviendrait d'un Boswilia et non d'un Icica.

D'après un deuxième mémoire qui a été adressé à M. Planchon par le même auteur, il résulte que ce n'est pas le Cissampelos pareira qui fournit la racine de Pareira brava du commerce dont la véritable origine n'est pas encore connue.

M. Boudet rappelle à la Société que M. Howard est membre

correspondant de l'Académie de médecine, et que M. Hanbury est sur les rangs pour le devenir bientôt.

M. Dubail lit une note dans laquelle il résume la discussion qui a eu lieu dans la séance du 3 décembre dernier sur les articles 1 et 2 du projet d'examen des élèves stagiaires. — Il ajoute que, d'après les articles 1 et 31 des statuts de la Société, une double infraction au règlement a été commise. — En conséquence M. Dubail demande que l'on frappe de nullité le vote de la dernière séance, car il supprime, dit-il, les garanties scientifiques.

M. Delpech combat la proposition de M. Dubail.

M. Grassi ne partage pas l'opinion de M. Dubail. Il regrette le vote émis dans la dernière séance sur l'article 2 du programme; mais il ne peut admettre que, comme président, il ait violé le règlement en laissant s'établir la discussion à laquelle beaucoup de membres de la Société ont pris part.

M. le président propose de soumettre à la Société la question de savoir si le règlement a été violé. Plusieurs membres demandent l'ordre du jour pur et simple.

M. Bussy ne croit pas qu'on puisse mettre le règlement aux voix, mais il pense que la Société violerait l'article 1er en s'occupant de questions qui n'ont pas pour but immédiat le perfectionnement de l'art.

Après une longue discussion à laquelle prennent part MM. Mayet, Blondeau, Roucher, Boudet, Gobley et Regnauld, la Société, consultée, décide que la discussion sera continuée, mais après qu'on aura entendu les communications scientifiques qui sont à l'ordre du jour.

M. Bourgoin expose devant la Société le résultat de ses nouvelles recherches sur l'acide bibromosuccinique. En faisant réagir le brome sur cet acide en présence d'une grande quantité d'eau, la réaction peut se faire vers 100°. Il se produit de l'acide tribromosuccinique et de l'acide tétrabromosuccinique. M. Bourgoin comparant la solubilité de l'acide succinique avec celle de ses composés bromés, a vu que cette solubilité était environ quatre fois moins considérable.

M. F. Wurtz présente de la part de M. Dorvault un échantillon de faux poivrier (Schinus molle, famille des Térébin-

thacées). M. Dorvault se propose de publier une note sur cette plante qui croît en abondance dans le midi de la France.

M. Roucher présente une note historique sur les tablettes de bouillon, publiée en 1791 dans le *Journal de Paris.* Cette note est intitulée : *Mémoire sur les tablettes de bouillon, fabriquées par ordre de Sa Majesté Catholique, dans la province de Buénos-Ayres, pour l'usage de la marine espagnole.*

« L'usage de ces tablettes, dit l'auteur de ce travail, est aussi connu en Europe que leurs bons effets sont incontestables. Leur prix excessif a seul empêché jusqu'à présent que l'on en fît un usage journalier. L'établissement ordonné par Sa Majesté Charles IV va procurer ce grand bienfait... Les nouvelles tablettes seront livrées au prix modique de 6 francs la livre. On y ajoute des légumes pour les rendre agréables au goût.

« Il est intéressant de remarquer que chaque once de ces tablettes est l'extrait de plus de quatre livres de viande... Quelques chariots porteront, pendant toute une campagne, du bouillon pour les malades, et chaque soldat pourra porter dans son sac du bouillon pour plusieurs mois. Dans les maisons de ville et de campagne on pourra, à toute heure, se procurer d'excellent bouillon.

« Ces tablettes se conserveront pendant cinq ans dans des flacons ou des pots de faïence bien bouchés (1). »

La discussion du projet d'examen est reprise, et M. Blondeau donne lecture de l'article 3.

---

(1) Il convient de faire remarquer, à propos de cette note, que longtemps avant Liebig, Parmentier avait recommandé l'emploi de *l'extrait de viande.* Liebig lui-même le reconnait dans une de ses belles lettres sur la Chimie : « Parmentier, dit-il, il y a longtemps déjà, conseilla de tenir l'extrait de viande en réserve, dans les ambulances, pour l'usage des soldats atteints de blessures graves; administré avec un peu de vin, il doit, selon lui, remédier à l'instant même, à l'épuisement causé par les pertes de sang et donner aux blessés assez de force pour supporter le transport. On ne saurait, selon Proust, imaginer d'emploi plus heureux. Quel remède est plus puissant, s'écrie-t-il, quelle panacée plus efficace qu'un morceau de véritable extrait de viande, dissous dans un verre de vin généreux ? C'est un véritable acte de conscience que de recommander à l'attention des gouvernements les propositions de ces hommes généreux. » (*Nouvelles lettres sur la Chimie* par Liebig, 35[e] lettre, page 202.) P.

Cet article est adopté après quelques observations de la part de MM. Gobley, Boudet et Grassi, et de légères modifications qui consistent à ne faire subir que deux séries d'épreuves : l'une orale et de reconnaissance de substances simples ou de préparations pharmaceutiques, et l'autre de manipulations. La première aura une durée de trente minutes, la seconde se composera de trois manipulations, soit officinales, soit magistrales.

L'article 4 est adopté ainsi modifié : *la première de ces épreuves sera seule publique.*

L'article 5 est adopté après une modification qui supprime les points attribués aux candidats, et qui les fait simplement admettre à la majorité des suffrages avec les notes *satisfait* ou *très-satisfait.*

L'article 6 est adopté en ajoutant après la mention des titres universitaires les mots suivants *dont il sera tenu compte.*

L'article 7 est modifié en remplaçant le mot diplôme de capacité par *certificat d'aptitude.*

L'article 8 qui est adopté, porte que les membres du jury seront nommés par les Conseils d'administration de chaque Société.

L'article 9 est adopté.

L'article 10 est adopté; mais le jury ne se réunira que tous les trois mois.

Les articles 11, 12 et 13 sont adoptés, en remplaçant le mot *diplômés* par celui d'*admis.*

L'article 14 est réservé à cause des dispositions particulières de l'article 31 du règlement de la Société.

L'ensemble du projet, sauf l'article réservé, est adopté.

La séance est levée à quatre heures et demie.

Rapport sur les thèses présentées au Concours pour le prix annuel de 1872-1873.

(Commissaires : MM. Lefort, Lefranc, Fréd. Wurtz, Ferd. Vigier, et Latour, rapporteur.)

(Extrait.)

Messieurs,

Votre Commission, assistée des membres du bureau de la Société, a examiné les deux thèses, qui seules ont pris part au concours.

Suivant l'ordre alphabétique, se présente la thèse de M. Alberic Louvet, pharmacien de 2e classe de la marine, elle est intitulée : Monographie de trois Synanthérées croissant à l'île de la Réunion, le *Psiadia balsamica*, le *Siegesbeckia orientalis* et le *Senecio Ambavilla*.

La thèse de M. Louvet est une nouvelle preuve de l'esprit de recherche qui anime le corps très-distingné des pharmaciens de la marine ; elle dénote chez l'auteur une aptitude spéciale pour l'étude de l'histoire naturelle médicale. Ses efforts méritent des éloges, car ils ont pour résultat de nous faire connaître la Flore de l'une de nos colonies ; seulement il est à désirer que M. Louvet examine d'une manière plus approfondie la constitution chimique des végétaux intéressants dont il a tracé avec soin l'histoire botanique. En suivant les méthodes connues, il pourra certainement isoler les espèces chimiques et les caractériser d'une manière plus nette.

La thèse que M. Charles Patrouillard a présentée et soutenue le 16 novembre 1872 est intitulée *des Aconits et de l'Aconitine.*

Invité par M. Bussy à vérifier le procédé d'extraction de l'Aconitine indiqué par notre collègue, M. Duquesnel, et après avoir réuni tous les documents fournis tant en France qu'en Allemagne, en Suisse et en Angleterre, sur cette importante question, M. Ch. Patrouillard a songé à les présenter dans leur ensemble, en même temps qu'un aperçu rapide sur l'histoire naturelle des Aconits et notamment sur leurs racines. Cette

thèse, de 80 pages d'impression in-4°, est divisée en sept chapitres dans lesquels l'auteur fait très-méthodiquement l'histoire botanique, chimique, pharmacologique et toxicologique des Aconits et de l'Aconitine.

Le premier chapitre comprend la description des caractères généraux des Aconits, la comparaison de ces plantes avec les espèces voisines, Nigelles et Dauphinelles, leur distribution géographique et la variabilité que présente le genre Aconitum. Pour l'exposition des caractères généraux de ce genre, M. Ch. Patrouillard a suivi les indications données par M. le professeur Baillon, dans sa monographie des Renonculacées ; il fait connaître qu'il avait essayé de reproduire une histoire botanique aussi complète et aussi nette que possible des principales espèces, mais qu'il a dû renoncer à son travail par suite de la confusion qui existe dans les travaux des nombreux savants qui se sont occupés de cette question de taxonomie : « Cette con« fusion, dit l'auteur, provient certainement de la multiplicité « et de l'étendue des habitats de ces plantes qui ont dû néces« sairement subir, par la diversité des terrains, de l'exposition, « de l'élévation, etc., beaucoup de modifications organiques. « Ces modifications se représentent au même degré sur les types « des quatre sous-genres d'Aconits. »

M. Ch. Patrouillard appuie cette opinion des travaux de Seringe, en Suisse, de MM. Hooker et Thomson dans l'Himalaya ; il admet l'existence, en Europe, de trois types bien caractérisés auxquels on peut rattacher les nombreuses espèces qui constituent le genre *Aconitum* : ce sont l'*Aconitum Anthora*, l'*Ac. Napellus* et l'*Ac. Lycoctonum*, qui, par des transformations graduelles, formeraient une suite non interrompue de variétés.

De l'étude botanique des Aconits, M. Ch. Patrouillard conclut : que si la variabilité des espèces botaniques semble ne pouvoir être acceptée d'une manière générale, toutefois elle ne doit pas être mise en doute pour le genre *Aconitum*, aussi bien que pour ceux qui l'avoisinent. De là aussi cette conséquence que cette variabilité se manifestant sous des influences multiples, sol, climat, altitude, en entraîne une aussi grande dans la constitution chimique de la plante, fait très-important à con-

naître et tout aussi essentiel à déterminer, mais dont l'analyse chimique seule peut indiquer les limites.

Les chapitres II et III sont consacrés à l'étude de la racine des Aconits d'Europe et aux Aconits de l'Himalaya.

M. Ch. Patrouillard a décrit très-minutieusement la forme et le mode de développement de la racine de l'Aconit Napel, qui à l'état frais offre une cassure nette, amylacée et d'un blanc pur, se colorant à l'air en rouge; ce caractère manque dans la coupe transversale des jeunes pivots; il ne se manifeste que dans la racine arrivée à un certain degré de développement. L'auteur a étudié et décrit l'amidon que renferme la racine d'Aconit Napel; il confirme et complète les observations de M. Fluckiger. Il n'oublie pas de signaler le fait assez étrange du mélange de la racine de l'Aconit Napel avec celle du raifort, mélange qui a occasionné des accidents graves. M. Bentley a indiqué comme caractère distinctif la coloration rouge que revêt, au contact de l'air, la coupe transversale de l'Aconit Napel; M. Ch. Patrouillard critique cette opinion en faisant ressortir que la coloration rouge manque dans les jeunes racines et que ce n'est que par un examen attentif de la structure des deux racines que l'on peut déceler ce mélange.

L'auteur ayant remarqué que les racines sèches du commerce ne présentaient pas le même aspect, a examiné attentivement ces racines; il en donne les caractères différentiels et indique ceux d'après lesquels on peut reconnaître les qualités d'une racine d'Aconit Napel propre à l'emploi pharmaceutique. Le meilleur indice, indépendamment de l'aspect extérieur, serait une cassure spongieuse, résineuse et molle. Les grandes différences que présentent les sortes commerciales proviendraient, d'après M. Ch. Patrouillard, de l'inexpérience et du peu de soin de ceux qui s'occupent de leur récolte.

En ce qui concerne la préférence à donner à la plante cultivée ou à la plante agreste, l'auteur de cette thèse admet, comme le Codex de 1866, qu'il n'y a pas lieu d'établir de différence. Cependant M. Duquesnel pense que la préférence doit être donnée à la racine convenablement choisie de la plante agreste. D'autre part M. Procter a affirmé que des soins intelligents font développer dans la plante cultivée une proportion de prin-

cipes actifs plus considérables. Une expérience de culture, répétée sous diverses latitudes, pourra seule dire ce qu'il y a de fondé dans des opinions aussi contradictoires.

Relativement au poids d'aconitine contenue dans la racine d'Aconit Napel, M. Ch. Patrouillard fait connaître le résultat de ses expériences. Un kilogramme de racine fraîche lui a donné 0gr,65 d'aconitine cristallisée. M. Fluckiger en avait obtenu 0gr,50 et M. Duquesnel a retiré de la racine sèche des quantités variant de 3 à 4 grammes pour 1,000 grammes.

Parmi les faits très-intéressants sur les aconits de l'Himalaya, M. Patrouillard nous fait connaître que les travaux de MM. Hooker et Thomson permettent de fixer d'une manière précise les espèces de cette contrée. Sur sept espèces qu'on y trouve, trois se rencontrent ailleurs, ce sont : les *Ac. Lycoctonum*, *Variegatum* et *Napellum*, avec la même multiplicité de forme et de variations qu'en Europe.

Les quatre espèces himalayennes proprement dites sont : les *Ac. Ferox*, *hétérophyllum*, *palmatum* et *luridum*. Comme les précédentes et sous l'influence des mêmes conditions, des mêmes agents extérieurs, elles sont sujettes aux mêmes variations.

Nous ne suivrons pas l'auteur dans tous les détails qu'il donne dans cette partie de sa thèse, nous signalerons seulement les racines de l'*Ac. Ferox* et de l'*Ac. hétérophyllum ;* la première est connue sous le nom de Bikh, la seconde sous le nom d'Atees.

Le Bikh de l'Inde se présente sous des formes diverses, mais plus ordinairement en tubercules napiformes ou coniques, allongés ; sa cassure est irrégulière, terne, il est dur à couper et résiste aussi fortement sous le choc du pilon. La section transversale est comme résineuse, plutôt cireuse. Cette racine est très-riche en aconitine : elle a été confondue avec le Jalap digité, ce qui a été la cause d'accidents mortels ; M. Ch. Patrouillard donne les caractères différentiels de ces deux racines.

La racine de l'*Ac. hétérophyllum* est ovoïde ou fusiforme ; elle possède un goût purement amer, ne paraît contenir aucune trace d'aconitine. Il règne à son sujet une grande incertitude, et l'auteur dit avec raison qu'il serait utile de faire des expériences chimiques exactes, précédées d'une détermi-

nation rigoureuse des espèces botaniques sur lesquelles elles porteraient.

Dans les chapitres IV et V, M. Ch. Patrouillard décrit les divers procédés d'extraction de l'Aconitine, ses propriétés chimiques et les caractères différentiels des divers produits qui, sous des noms différents, ont amené une grande confusion dans l'histoire chimique de l'Aconitine.

Les premières recherches sur l'Aconit remontent à 1808. Steinacher attribuait ses propriétés énergiques à un principe volatil et âcre. C'est seulement en 1833, par les travaux de Geiger et Hesse sur l'Aconit Napel, que l'on a été fixé sur la nature du principe contenu dans cette plante. Ces chimistes donnèrent le nom d'Aconitine au produit amorphe qu'ils obtinrent et dont ils constatèrent l'action énergique sur l'économie. Ils démontrèrent en outre qu'il n'était pas volatil. Quelques auteurs persistèrent à admettre que l'Aconitine se décomposait soit spontanément, soit sous des influences indéterminées au sein des liqueurs qui la renfermaient, en produisant un principe volatil et âcre.

Les observations de Christison, de Groves, de Hottot ne permettent plus d'adopter cette opinion. M. Duquesnel attribue les démangeaisons de la face, du cou, des mains et des yeux que l'on éprouve pendant la préparation de ce produit à un contact direct, car, si l'on évite de porter les mains à la figure, on écarte ces inconvénients.

De 1833 à 1866, parurent d'autres travaux, mais leurs auteurs se placèrent dans des conditions différentes. Les uns employèrent les feuilles (Geiger et Hesse), d'autres les racines sèches où fraîches (Bley, Turnbull, Soubeiran, Morson) ou le suc de la racine évaporé en consistance d'extrait (T et H. Smith). Ces procédés n'ont aujourd'hui qu'un intérêt historique, les produits obtenus étaient tous amorphes et plus ou moins purs.

D'après M. Ch. Patrouillard, la racine d'Aconit Napel, parfois le Bikh de l'Inde, seraient partout employés pour la préparation de l'Aconitine.

Les procédés d'extraction qui donnent un produit nettement cristallisé ont été publiés en Angleterre de 1866 à 1870, par

M. Groves, et en France, par M. Duquesnel, en 1871. M. Ch. Patrouillard décrit ces procédés, il insiste plus particulièrement sur celui de M. Duquesnel, objet principal de ses recherches; il ne dit pas avoir répété celui de M. Groves. Votre Commission regrette que l'auteur de cette thèse n'ait pas eu le loisir de comparer expérimentalement, sur l'Aconit Napel, les deux procédés. Il fait remarquer que M. Groves n'a obtenu que 2gr,80 seulement d'aconitine cristallisée et 8gr,40 de produit amorphe, pour 3gr,500 de Bickh (Ac. Ferox), que l'on considère comme très-riche en Aconitine. En suivant le procéde de M. Duquesnel, qui est une application judicieuse de la méthode de Stas, M. Ch. Patrouillard a obtenu 3 grammes d'alcaloïde pur pour 1 kilogramme de racine sèche d'Aconit Napel. Quel aurait été le rendement par le procédé de M. Groves? Ce serait un fait intéressant à étudier.

Sans entrer dans de longs détails, nous ferons connaître la différence notable qui existe entre le procédé de M. Duquesnel et celui de M. Groves. Cette différenee réside surtout dans la substitution de l'acide tartrique à l'acide chlorhydrique, dans le traitement alcoolique de la racine d'Aconit et l'emploi d'un bicarbonate alcalin, au lieu de l'ammoniaque, pour isoler l'aconitine. Il y a tout lieu de croire que les chances d'altération de l'aconitine sont très-atténuées par l'emploi d'agents moins actifs, et le motif du faible rendement de M. Groves est dû très-probablement à l'action successive de l'acide chlorhydrique et de l'ammoniaque sur cet alcaloïde.

M. Patrouillard a apporté quelques modifications de détail au procédé de M. Duquesnel. Ainsi, au lieu de bicarbonate de potasse pour isoler l'alcaloïde, il conseille le bicarbonate de soude en poudre fine, afin de ne pas étendre davantage les liqueurs et parce que le bitartrate de soude étant plus soluble que le sel de potasse, ne vient pas, comme ce dernier, cristalliser sur les bords du vase et empêcher de voir nettement ce qui se passe au sein du liquide.

Il importe, dans la préparation de l'aconitine, de soustraire les liqueurs à l'action de l'air et surtout d'une température élevée. Cette indication, fournie par M. Duquesnel, a engagé M. Patrouillard à distiller les liqueurs alcooliques en vase clos,

sous une faible pression et à une température de + 45° à 60° centigrades. En outre il dessèche les solutions éthérées d'alcaloïde, avant leur évaporation, sur du chlorure de calcium fondu, les filtre et évapore dans des capsules placées sur des briques chauffées de telle sorte que la température du fond des capsules n'atteigne que + 30° cent. au maximum.

Dans le traitement de la racine fraîche d'Aconit Napel, il serait inutile, d'après l'auteur, d'ajouter de l'acide tartrique.

De toutes ses expériences, M. Ch. Patrouillard conclut que le procédé de M. Duquesnel fournit facilement un alcaloïde pur et présentant, par conséquent, les plus grandes garanties de pureté.

Après l'étude des procédés d'extraction, l'auteur passe en revue les divers produits retirés des Aconits et décrit leurs caractères distinctifs.

L'Aconitine allemande, que M. Fluckiger a proposé de nommer Aconitine vraie, est un produit obtenu par Geiger et Hesse et étudié par divers auteurs. L'alcaloïde de M. Hottot, par ses réactions, peut être assimilé au précédent, malgré quelques différences peu sensibles.

Sous le nom d'Aconitine pure, en Angleterre, d'Aconitine anglaise, en Allemagne, on désignait le produit retiré de l'*Aconitum ferox*. Ce produit reçut encore différents noms : Napelline (Wiggers), Népaline (Fluckiger), Acraconitine (Ludwig). Tous ces noms ont été définitivement remplacés par celui de Pseudo-Aconitine, généralement admis aujourd'hui.

Ces produits sont amorphes, incristallisables dans leurs dissolvants neutres ou acides.

A côté de ces aconitines viennent se ranger la *Napelline* et la *Lycoctonine*.

Enfin l'Aconitine cristallisée de M. Groves et celle de M. Duquesnel terminent la série.

Pour M. Ch. Patrouillard, la question de l'individualité de l'Aconitine vraie et de la Pseudo-Aconitine reste encore indécise. L'aconitine cristallisée lui semble être le lien qui réunit ces aconitines vraie et fausse. Il émet l'opinion, en attendant de pouvoir le démontrer expérimentalement, qu'il n'y a qu'une

aconitine, la cristallisée; les autres seraient des états d'impureté très-variable de celle-ci.

Dans l'état actuel de la question, l'Aconitine cristallisée est effectivement le produit le mieux caractérisé, c'est un alcaloïde non volatil bien défini ; toutefois son histoire chimique exige encore des recherches délicates. L'analyse de ses combinaisons salines fixera son équivalent et une étude attentive déterminera si, comme l'a dit, avec réserve d'ailleurs, M. Duquesnel, on doit le ranger parmi les glucosides.

Ce point de vue très-intéressant a été discuté par M. Ch. Patrouillard. Après avoir précisé les motifs qui lui semblent devoir faire rejeter l'idée de rapprocher l'aconitine du groupe des Glucosides, l'auteur ajoute : « Un des faits qui pourraient « justifier cette opinion, c'est la production des vapeurs acides « dans la décomposition de l'aconitine par la chaleur, suivant « M. Duquesnel, bien que M. Hottot ait annoncé que son « aconitine amorphe dégageait de l'ammoniaque, ce qui est « plutôt le cas lorsqu'il s'agit d'un alcaloïde organique. » Nous devons faire remarquer que la production de vapeurs acides dans la décomposition de l'aconitine par la chaleur n'est pas un fait isolé ; d'autres alcaloïdes, la vératrine notamment, donnent le même résultat. Ce n'est donc pas sur ce phénomène que l'on peut baser l'idée de rapprocher l'aconitine du groupe des Glucosides. En outre les vapeurs ammoniacales observées par M. Hottot prouvent que l'Aconitine amorphe qu'il a examinée était impure. En effet, il résulte d'un examen attentif fait par le rapporteur de votre Commission, avec le concours obligeant de M. Duquesnel, que les aconitines allemandes et françaises donnent des vapeurs très-acides par l'action de la chaleur.

La question relative à la constitution de l'aconitine reste encore indécise.

L'individualité de la Lycoctonine et de la Napelline serait mieux établie ; pour cette dernière il y a lieu de faire observer que l'on connaît deux Napellines, celle de Morson, qui est cristallisée, et celle d'Hubschmann, qui est amorphe. La partie chimique des produits fournis par les aconits, soigneusement faite par M. Ch. Patrouillard, indique qu'un travail de ré-

vision serait utile, l'auteur en comprend lui-même la nécessité.

Sous le titre Pharmacologie de l'Aconit, M. Ch. Patrouillard passe en revue les différentes formes pharmaceutiques dont cette plante est la base. Il conviendrait de remplacer celles qu'on obtient actuellement avec les feuilles par les mêmes préparations faites avec les racines, en tenant compte dans leur emploi thérapeutique du rapport de 1 à 6 établi par Schroff, que l'auteur dit avoir vérifié. Ne serait-il pas utile, en raison de la grande variabilité de la composition chimique des racines, de déterminer au préalable leur richesse en Aconitine ?

Dans le VII[e] et dernier chapitre, M. Patrouillard traite de la toxicologie de l'Aconit et des aconitines; il résume toutes les observations faites par les auteurs qui se sont occupés de cette question, il indique le degré d'activité des divers produits et relate ses expériences personnelles sur les animaux. On sait que MM. Gréhant et Duquesnel ont rapproché l'Aconitine du Curare en raison de la similitude d'action qu'elle exerce sur les centres nervo-moteurs. Les phénomènes d'intoxication observés par M. Ch. Patrouillard nous ont semblé confirmer cette opinion. Parmi ses observations nous remarquons que l'action d'une quantité impondérable d'aconitine cristallisée placée sur l'œil exerce sur cet organe une action très-prompte en déterminant une vive inflammation avec photophobie, et qu'il n'y a pas dilatation, mais plutôt contraction.

Du peu de certitude des caractères spécifiques de l'aconitine et de la difficulté de constater sa présence dans les recherches toxicologiques, l'auteur conclut que la méthode physiologique est le moyen le plus sûr de se prononcer dans les cas d'empoisonnement par ce toxique. Dans son mémoire, M. Duquesnel avait déjà émis cet avis.

Enfin, d'après M. Ch. Patrouillard, l'action physiologique, de même que la nature chimique de l'aconitine de M. Duquesnel, sont les mêmes que celles de M. Groves, autant qu'il a pu le vérifier par les documents qui sont arrivés à sa connaissance et par ses expériences sur les animaux.

Dans un index bibliographique, l'auteur fait connaître les nombreuses publications françaises et étrangères où il a puisé les éléments de son long et consciencieux travail.

En résumé, la thèse de M. Ch. Patrouillard est une excellente monographie et une savante dissertation, auxquelles il a donné le caractère d'un travail original par ses recherches et ses observations personnelles. L'exposition en est claire et très-méthodique et elle est écrite dans le meilleur style. Il est à désirer que son auteur, si bien préparé pour compléter son œuvre, continue ses investigations sur tous les points obscurs qu'il a signalés. C'est, en un mot, une étude dont l'utilité est réelle.

Après avoir délibéré, votre Commission a résolu de vous présenter M. Ch. Patrouillard pour le prix annuel; elle vous propose d'accorder une mention honorable à M. Albéric Louvet, dont la thèse contient des faits très-intéressants et soigneusement décrits.

REVUE MÉDICALE.

En terminant notre dernier article, nous nous demandions si la question des signes de la mort était bien posée et s'il ne conviendrait pas d'imprimer aux recherches ultérieures une direction nouvelle. Effectivement, ce qu'il importe de connaître, ce n'est pas la série de toutes les altérations cadavériques accessibles aux observateurs les plus vulgaires aussi bien qu'aux hommes compétents. c'est le moyen de distinguer l'apparence de la mort d'avec la mort réelle; ce qu'il nous faudrait, c'est le tableau fidèle de la léthargie, afin d'en déduire les différences par rapport à la cessation réelle et définitive de la vie.

La léthargie est à bien dire la cessation de la vie *in actu* avec conservation de la vie *in potentia*. Dans cet état d'inertie l'animal adulte, privé de toutes ou de la plupart des manifestations de la vie, est retourné momentanément aux conditions de l'œuf ou de la graine avant la germination; mais comme le grain de blé du sarcophage antique, ou comme le colpode desséché sur nos toîts durant un été brûlant, il demeure apte à recouvrer

son fonctionnement organique dès que les circonstances lui deviennent favorables.

Si l'on admet la justesse de cette comparaison, on m'accordera que le sujet en état de mort apparente pourra présenter tous les symptômes négatifs de la mort, c'est-à-dire tous ceux qui dénotent l'absence des actes organiques par lesquels la vie se manifeste dans les êtres supérieurs. En pareil cas le médecin aura à constater non-seulement la perte de la connaissance, des sens et du mouvement, non-seulement l'inertie absolue du corps et la cessation de toute circulation, mais encore le refroidissement progressif selon les lois de l'équilibre de température et l'absence de tous les phénomènes de fluxions locales ou de sécrétions qui supposent nécessairement l'activité des éléments histologiques et le déplacement des liquides générateurs.

Ainsi, dans la léthargie pas plus que dans la mort réelle la ligature d'un membre ne produira le gonflement et la coloration violacée de la partie située au-dessous; le feu appliqué sur une région ne déterminera ni un exsudat séreux ni la formation de phlyctènes. En revanche, dans l'un comme dans l'autre cas il pourra se produire des lividités, sinon par extravasation de la solution d'hémoglobine, du moins par hypostase et accumulation du sang dans les réseaux capillaires; et le derme privé de sa couche protectrice pourra se dessécher et prendre l'aspect de la corne translucide. Rien n'autorise par conséquent, en l'absence de toute contre-épreuve faite chez des sujets en état de mort apparente, à considérer comme valables les signes auxquels il vient d'être fait allusion.

Nous en dirons autant de l'abaissement graduel de la température jusqu'au chiffre de 22° centigrades. Dans la discussion académique, M. Chauffard a cité le cas d'une femme apportée inanimée à l'hôpital, chez laquelle la température fut trouvée presque aussi basse et qui pourtant revint à la vie. D'ailleurs, nous dirons avec M. Colin que, du moment où la circulation est arrêtée, les actes chimiques sources de la chaleur animale ne pouvant plus s'accomplir et la calorification étant supprimée, il est tout naturel que le corps de l'homme en état de léthargie se mette en équilibre de température avec le milieu ambiant

aussi bien que le font à l'état normal les animaux à sang froid et les mammifères hibernants.

Les seules altérations qui ne peuvent survenir dans l'état de mort apparente et qui signalent indubitablement la cessation définitive de la vie, ce sout les phénomènes de décomposition et de fermentation putride; car, dans l'état de *vie latente*, la cohésion des tissus, la structure organique demeure intacte, sauf les cas où l'agrégat matériel, pour me servir d'une expression favorite de l'École de Montpellier, vient à être attaqué, ébranlé et entamé par les êtres inférieurs jouant le rôle de ferments, dans des conditions favorables à leur pullulation.

Or, de telles conditions se réalisent chez les animaux supérieurs qui, très-différents en cela des graines ou des infusoires desséchés, sont gorgés de sucs et de matières éminemment putrescibles. Chez eux, et chez l'homme en particulier, la mort apparente ne saurait persister longtemps sans faire plaee à la mort réelle par suite de la décomposition organique; seulement nous ignorons absolument les limites au delà desquelles cette altération structurale, incompatible avec le retour de la vie active, s'effectuerait nécessairement, et nous sommes ainsi ramené à notre point de départ, à savoir : l'urgence d'abandonner l'étude improductive des signes de la mort réelle pour se livrer à la recherche plus rationnelle et plus fructueuse des symptômes de la léthargie.

Mais les observateurs engagés dans cette voie ne tarderont pas à s'apercevoir que les cas de mort apparente sont excessivement rares et que le danger d'être enterré vif n'est pas aussi grand qu'on le suppose et que le feraient croire les efforts des hommes de l'art pour le conjurer sûrement, ainsi que le haut prix attaché au succès.

Les travaux adressés à l'Académie de médecine pour le premier concours du prix d'Ourches n'ont pas encore beaucoup avancé la question; néanmoins la commission en a distingué quelques-uns et son jugement a été ratifié par l'Académie dont voici les décisions.

Aucun ouvrage n'a été jugé digne du prix de 20,000 francs, proposé pour la découverte d'un signe de mort infaillible et à la portée de tout le monde.

Quant au prix de 5,000 francs destiné à récompenser la découverte d'un moyen, à l'usage des hommes de l'art seulement, de reconnaître avec certitude la mort réelle, il a été partagé entre plusieurs compétiteurs, dont on connaîtra plus tard les noms. Tout ce que nous pouvons dire aujourd'hui, c'est que des récompenses ont été accordées :

1° A l'auteur de nombreuses et consciencieuses recherches statistiques sur la valeur des *lividités cadavériques.*

2° A un travail sur la rigidité cadavérique et quelques autres signes de mort.

3° A deux auteurs de travaux estimables sur l'application de la thermométrie à la constatation de la mort réelle.

Une cinquième récompense a encore été donnée sans parler de plusieurs mentions honorables.

VARIÉTÉS.

Gommes de l'Australie. — Le commerce importe depuis quelque temps des quantités assez considérables de gomme soluble, employée principalement dans la fabrique d'indienne, mais qui pourrait être substituée à la gomme arabique. On fait usage surtout de l'exsudation des *Acacia harpophylla*, F. M., *Bidwillii*, Benth, *pycnantha*, Benth, *decurrens* Willd et *homalophylla*, Cam., mais comme le nombre des *Acacia* de l'Australie est très-considérable, il est probable que le commerce, ayant eu son attention attirée sur ces produits, en importera bientôt de nouvelles sortes et que la quantité en sera considérable. (*Journ. appl. scienc.*, sept. 1873.)

Culture de l'opium dans l'Inde. — Jusqu'à ce jour le pavot était cultivé en vue de la production de l'opium dans les provinces de Bénarès et de Béhar, mais comme on a reconnu que l'opium récolté dans les montagnes de l'Himalaya contient environ 50 p. 1000 de morphine de plus que celui des plaines de

l'Inde, une plus grande extension va être donnée à la culture du pavot dans la région montagneuse.

(*Journ. of the agri.-horticult. Soc. of India*, 1873.)

Le thé de la Caroline. — On sait que les feuilles de plusieurs Ilicinées sont employées dans divers pays pour faire des infusions théiformes, et que l'*Ilex paraguayensis* fournit le *Mate*, et l'*Ilex vomitoria*, le *thé des Apalaches*. Une espèce d'Ilicinée dont les feuilles sont employées comme thé à la Virginie, l'*Ilex Cassina*, a été l'objet de l'analyse de M. Ryland T. Brown, qui y a trouvé : huile volatile 0,011, cire et matière grasse 0,466, résine 3,404, chlorophylle 2,491, caféine 0,122, tannin 2,409, matière colorante soluble dans l'alcool 4,844, matière extractive soluble dans l'alcool 10,149, matière extractive insoluble dans l'alcool 4,844, amidon et pectine 15,277, fibres 33,827 et cendres 3,995.

(*Report of the commissioner of agriculture for* 1871, 99, 1872.)

L. S.

Académie des sciences. — Notre savant collaborateur, M. Frémy, est élu vice-président de l'Académie des sciences.

M. Agassiz vient de mourir aux États-Unis d'Amérique.

M. Howard est nommé membre correspondant de l'Académie de médecine.

Muséum d'histoire naturelle de Paris. — La commission du budget, sur l'initiative de M. le comte Jaubert, a voté le rétablissement de la chaire de *botanique rurale* autrefois occupée par de Jussieu et supprimée en 1853.

Corps de santé de la marine. — A la suite des concours ouverts le 15 septembre dernier dans les écoles de médecine navale, ont été nommés :

Au grade de pharmacien de 1re classe : M. Coutance (B.).
Au grade de pharmacien de 2e classe : M. Gandaubert (G.).
Au grade d'aide-pharmacien : MM. Sauvaire (T.), Legall (B.), Pascalet (T.), Cardaliaguet (B.), Baucher (B.), Cavalier (T.), Deneuville (R.), Bec (R.).

Corps de santé militaire. — Par décret du 15 novembre 1873, ont été promus dans le corps de santé militaire :

Au grade de pharmacien-major de 1re classe : M. Marty.
Au grade de pharmacien-major de 2e classe : M. Dubois.

Faculté de Montpellier. — M. Estor, docteur en médecine, est nommé professeur de médecine légale et de toxicologie à ladite Faculté.

Cour d'appel de Nancy. — Le nommé Tosecq, quincaillier à Verdun, est mort victime d'un empoisonnement par suite d'une erreur déplorable. Au lieu de sulfovinate de soude, que le médecin avait prescrit, on lui avait administré de l'acétate de baryte. Ce dernier sel avait été fourni par M. Cas..., fabricant de produits chimiques de Paris, à M. X., pharmacien. L'erreur avait été commise par M. Cow..., préparateur de M. Cas... Le pharmacien n'avait pas vérifié la nature de la substance qu'il avait reçue.

Après un jugement du tribunal de police correctionnelle de Verdun, la Cour d'appel de Nancy a accordé à la veuve et à l'enfant 21,000 fr. de dommages-intérêts. Le fabricant, M. Cas., devra payer 9,000 fr., M. Cow. aussi 9,000 fr., et le pharmacien 3,000 fr.

BIBLIOGRAPHIE.

Histoire du chêne dans l'antiquité et dans la nature ; ses applications à l'industrie, aux constructions navales, aux sciences et aux arts ; par M. COUTANCE, phar-

macien professeur de la marine. Un volume in-8° de 558 pages, chez J.-B. Baillière et fils.

L'ouvrage intéressant que M. Coutance vient de publier comprend l'histoire complète du chêne. Le premier livre est consacré au rôle du chêne dans l'antiquité, la littérature et la poésie, et le second, qui est sans contredit le plus important, est intitulé : *Le chêne dans la nature*. La place du chêne dans les classifications, la description des principales espèces de chênes, la géographie botanique de cet arbre et les chênes d'autrefois, telles sont les principales parties de ce livre.

La grandeur et la longévité du chêne, sa culture et sa multiplication par boutures et par semences, les qualités du bois de chêne, les parasites; animaux et végétaux, qui vivent de cet arbre, tels que les *cynips*, les *kermès*, les champignons, les lichens, le gui, etc., ont été étudiés avec beaucoup de soin par M. le professeur Coutance.

Le livre troisième traite de l'importance et de la place du chêne dans les constructions navales, des approvisionnements et de la conservation des bois de chêne de la marine.

Les sept derniers chapitres de cette monographie se rapportent à l'emploi du chêne et de ses produits en médecine, pour l'alimentation, la teinture, la fabrication de l'encre, la tannerie, la production du liége et de la soie.

Nous regrettons que le défaut d'espace ne nous permette pas de mieux faire connaître à nos lecteurs toute l'importance de cet ouvrage qui fait honneur non-seulement à M. Coutance, mais encore au corps si distingué des pharmaciens de la marine. Nous en recommandons donc la lecture à tous ceux qui s'intéressent à l'étude des sciences naturelles et aux travaux sérieux.

Waste products and undevelopped substances; par M. P. L. Simmonds. London, Hardwille, 1873. — L'ouvrage sur lequel nous appelons l'attention de nos lecteurs, et dont une traduction française se prépare en ce moment, traite un sujet qui, bien que n'ayant pas une application directe à la pharmacie, ne doit pas moins attirer l'attention de nos confrères. En effet, M. Simmonds se basant sur l'aphorisme de lord Palmerston que l'ordure n'est qu'une matière qu'on n'a pas

encore utilisée, a fait connaître que tous les produits délaissés comme résidus peuvent devenir et sont devenus en effet l'objet d'une exploitation considérable et fructueuse. Déjà dans plusieurs lectures faites à la Société des arts de Londres, M. P. L. Simmonds avait appelé l'attention sur la valeur de produits qu'on laissait inutilisés, et à la suite de ses publications une section spéciale fut organisée par la commission anglaise à l'Exposition de Vienne, pour faire connaître au public les avantages qu'on avait tirés de la mise en œuvre des rebuts. Le travail de M. Simmonds fait connaître tout ce qui a été fait dans cette voie durant les vingt-cinq dernières années, et on est stupéfait en considérant les rséultats considérables qui ont été ainsi obtenus. De grandes industries se sont fondées qui travaillent avec succès les rebuts et en tirent des produits d'une grande valeur. Nous ne citerons comme preuve de ce qui a pu être fait dans ce genre que la découverte faite par Faraday dans les récipients du gaz de l'éclairage d'un liquide sale et huileux auquel il donne le nom de benzole, produit qui est devenu l'origine d'une industrie des plus importantes, celle des couleurs d'aniline et des essences artificielles. Cette découverte, pour laquelle on n'a pas manqué de proférer l'éternel *à quoi bon*, a eu les résultats immenses que l'on connaît, et nous pourrions emprunter au livre de M. Simmonds bien d'autres exemples aussi curieux. Nous ne pouvons donc que féliciter l'auteur de nous avoir tracé le tableau des acquisitions faites en ce sens par l'industrie et nous sommes sûrs que l'édition française confirmera le succès obtenu déjà par l'édition anglaise de ce livre important. L. S.

Instruction sur l'analyse chimique qualitative des substances minérales; par M. Staedeler, revue par M. Kolbe, traduite sur la sixième édition allemande par M. Gautier, avec une gravure dans le texte et un tableau colorié d'analyse spectrale. Reinwald, 15, rue des Saints-Pères.

Ce petit ouvrage, très-répandu dans les laboratoires de la Suisse et de l'Allemagne, indique aux jeunes chimistes la marche à suivre pour reconnaître les substances minérales que l'on trouve le plus fréquemment dans les analyses.

REVUE DES TRAVAUX DE PHARMACIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

Sur les alcaloïdes des quinquinas; par M. O. HESSE (1). — Pour répondre à M. Hager qui avait émis l'opinion que le sulfate de quinine du commerce contenait toujours des traces notables de sulfate de cinchonine, M. O. Hesse a entrepris de nouvelles recherches qui justifient l'opinion contraire, démontrent que les produits de plusieurs fabriques allemandes sont exempts de cinchonine.

Ses expériences ont fait connaître que une partie de sulfate anhydre de

	Quinine,	Cinchonidine,	Conchinine,	Cinchonine,
se dissout dans...... de chloroforme (D = 1,492), bouillant entre 61 et 62° C.	96	300	9	22,4 parties
A la température de 15°, il faut environ......	1000	1000	19,5	60 —

de chloroforme pour dissoudre une partie de ces mêmes sulfates anhydres.

La dissolution de ces sels dans le chloroforme s'évaporant dans un endroit chaud, on retrouve le sulfate de quinine et le sulfate de cinchonidine à l'état de cristaux, tandis que les sulfates de conchinine (2) et de cinchonine sont amorphes.

Pour faire cet essai, M. Hesse met dans un tube à expérience 1 gramme du sulfate, il verse par-dessus 7^{cc} du mélange de chloroforme et d'alcool. Il suffirait à la rigueur de 5^{cc} de liquide, mais il est difficile d'éviter qu'il se perde un peu de liquide. On agite le tube, on le ferme avec un bouchon et on le laisse en repos pendant dix minutes environ. Si le sel est pur,

(1) *Neues Jahrb. f. Pharm.*, sept. 1873, p. 129.

(2) La conchinine est le nouveau nom donné par M. O. Hesse à la quinidine étudiée par M. Pasteur. Consultez sur ce sujet ce recueil, 4e série, t. XVIII, p. 73 et suiv., juillet 1873.

il s'est complétement dissous pendant ce temps, tout au plus voit-on flotter quelques minces filaments provenant du papier sur lequel on l'a desséché, lesquels tendent à venir occuper le fond du tube. Si le sel examiné contenait quelques-unes des substances énumérées précédemment, celles-ci formeraient une couche au fond du tube, et leur aspect les ferait déjà reconnaître. Pour en apprécier la proportion, il suffirait de jeter ce résidu sur un petit filtre, et de le laver avec une petite quantité du mélange de chloroforme et d'alcool.

Le chlorhydrate neutre de quinine se dissout bien dans ce mélange, en lui abandonnant son eau de cristallisation ; il est donc préférable de ne soumettre à cet essai qu'un sel préalablement desséché à 100°. Le chlorhydrate de quinine anhydre se dissout dans à peu près son poids de chloroforme.

Les solutions de chlorhydrate de cinchonine et de chlorhydrate de cinchonidine dans le chloroforme présentent le phénomène suivant : tout d'abord ces solutions paraissent durables, mais au bout de peu de temps, même à la température primitive de la dissolution, elles se prennent en une masse cristalline, comme s'il se formait une combinaison peu soluble du dissolvant avec le sel. A la température de 20° C., une partie de chlorhydrate de cinchonidine exige 13 parties de chloroforme pur, et une partie de chlorhydrate de cinchonine 22,2 parties de chloroforme pur, à la température de 15°.

La solution chloroformique de chlorhydrate de cinchonine laisse en s'évaporant une masse amorphe, qui, sans changer de poids, prend peu à peu la forme de cristaux rayonnés. Ce corps anhydre a la composition qu'exprime la formule $C^{40}H^{24}Az^{2}O^{2}$, HCl. J'ai indiqué plus haut la façon dont les choses se passent quand il s'agit d'une solution de sulfate de quinine pure.

Ce qui précède montre que, si l'on agite un gramme de sulfate de quinine dans 15 grammes de chloroforme, et que, en s'évaporant, le liquide laisse un résidu amorphe et transparent, on pourra déjà conclure à la présence dans ce sel du sulfate de cinchonine ou de conchinine. Si l'un ou l'autre de ces deux sels manque, ou tous les deux, le résidu de l'évaporation du chloroforme sera cristallin. Le sulfate de quinine

pur donne une solution chloroformique qui ne laisse pas plus de 35 milligrammes de résidu cristallisé par 10^{cc} de liquide évaporé à une température de 30 à 40°. Si le sulfate de quinine contient une notable proportion de sulfate de cinchonidine, ou bien si l'on opère sur du sulfate de cinchonidine. il est impossible d'obtenir des cristaux; le sulfate de cinchonidine tout particulièrement se prend en cristaux si déliés que le résidu apparaît comme une éponge volumineuse imbibée de chloroforme.

Le résidu laissé par l'évaporation de 10^{cc} de solution chloroformique ne pèse pas plus de 35 milligrammes, et il est cristallisé; d'après ce qui précède, il est formé par du sulfate de quinine. Pour s'assurer qu'il ne contient ni sulfate de conchinine, ni sulfate de cinchonidine, on peut encore procéder de la façon suivante: on chauffe ce résidu avec 5^{cc} d'eau, on ajoute au liquide 5 centigrammes de tartrate de potasse et de soude qui donne un précipité de tartrate de quinine et de cinchonidine que l'on recueille sur un petit filtre après le refroidissement de la liqueur; au liquide filtré, on ajoute un volume égal de la solution officinale d'ammoniaque liquide (D = 0,96). Si la liqueur ne contenait ni sel de conchinine, ni sel de cinchonine, elle restera limpide; elle donnera, au contraire, un précipité si elle renfermait l'un ou l'autre de ces sels.

Le sulfate de cinchonidine, arrosé de chloroforme pur, se transforme rapidement en prismes extrêmement déliés qui occupent un volume considérable. Il ne s'en dissout pourtant que des traces, et la plus grande portion reste indissoute. Pour s'assurer que l'on a bien affaire à un sel de cinchonidine, on exprime entre des feuilles de papier à filtre la partie restée indissoute dans le chloroforme, et on la traite par 5^{cc} d'eau additionnés de 7^{cc} de la solution officinale d'ammoniaque; la solution devient plus ou moins trouble et peut même donner un précipité floconneux cristallin (Kerner).

Le chloroforme pur est un réactif excellent qui permet de savoir très-rapidement si un sulfate de quinidine (nom sous lequel on désigne souvent le sulfate de cinchonidine contenant du sulfate de quinine) contient du sulfate de conchinine

ou du sulfate de cinchonine, ou s'il est tout entier formé par du sulfate de conchinine. Ce serait ce dernier cas, si 5 centigrammes de sel se dissolvaient aisément dans 7^{cc} de chloroforme pur. Ce que M. Hager a pris pour du sulfate de conchinine contient un « sel de quinidine », puisqu'il ne s'en dissout que des traces dans le chloroforme, et par conséquent il ne contient pas de conchinine.

Le chloroforme retient habituellement une faible proportion d'alcool, qui peut modifier très-sensiblement son pouvoir dissolvant (1). La très-petite quantité d'alcool qu'il renferme ordinairement élève à 35 milligrammes le résidu de l'évaporation de 10^{cc} de solution chloroformique, c'est-à-dire un peu au-delà de la solubilité des deux sels. Ce chiffre de 35 milligrammes a été déterminé avec du sulfate de quinine qui satisfait à toutes les exigences de la pharmacopée allemande.

Si la proportion d'alcool du chloroforme devient importante, la quantité de sulfate de quinine et de sulfate de cinchonidine qu'il dissoudra sera plus considérable que celle que dissout le chloroforme pur. Un mélange de deux volumes de chloroforme et d'un volume d'alcool absolu peut dissoudre 1/6 de son poids de sulfate de quinine à 7 1/2 éq. d'eau, à la température de 18°.

Le sulfate de cinchonidine se dissout dans ce mélange avec une extrême facilité.

Ce mélange de chloroforme et d'alcool trouve une application dans la recherche de beaucoup de corps étrangers que l'on ajoute au sulfate de quinine pour le frauder : sulfate de soude, de magnésie, de chaux, sel ammoniac, mannite, sucre de canne, fécule, qui ne s'y dissolvent pas. Il met en évidence la salicine, quand la proportion de cette substance dépasse 1 pour 100 du poids du sulfate de quinine.

Solubilité de la cinchonine dans l'alcool, le chloroforme et le mélange de ces deux liquides; par M. Oudemans (2). — En opérant à la température de 17° C.,

(1) Voir sur ce sujet ce recueil, 4e série, t. XXIII, p. 253.

(2) *Zeitschrift für analytische Chemie* et *Vierteljahresschrift* de Wittstein, 1873, p. 594.

100 p. d'alcool absolu dissolvent 0,781 partie de cinchonine.
100 p. de chloroforme — 0,280 —

L'addition d'une petite quantité d'alcool au chloroforme modifie considérablement son pouvoir dissolvant pour la cinchonine. Une addition de 2 p. 100 d'alcool seulement au chloroforme fait dissoudre à ce dernier liquide six fois plus d'alcaloïde que dans son état de pureté. Un mélange de 4 parties d'alcool et de 1 partie de chloroforme possède le pouvoir dissolvant maximum, et dissout vingt fois plus de cinchonine que le chloroforme pur.

Le chloroforme contenant en poids	Poids de cinchonine dissout par 100 parties du dissolvant (temp. 17° C.).	Différences.
0 p. 100 d'alcool...	0,28	
1 — — ...	0,90	62
2 — — ...	1,46	56
3 — — ...	1,99	53
4 — — ...	2,49	50
5 — — ...	2,96	47
6 — — ...	3,39	43
7 — — ...	3,79	40
8 — — ...	4,15	36
9 — — ...	4,48	33
10 — — ...	4,76	28

Richesse alcoolique du vin de Marsala; par M. G. C. WITTSTEIN (1). — Brande dit, dans son *Traité de chimie*, que le vin de Marsala contient de 25 à 26 p. 100 d'alcool. Des essais récents ont fait connaître la proportion de 17,91 p. 100 pour le vin blanc et de 17,6 p. 100 pour le vin rouge.

Le vin rouge est plus riche en extrait que le vin blanc, il donne 4,31 p. 100 d'extrait desséché à 110° C., tandis que le vin blanc n'en donne que 3,52 p. 100.

Sur le dosage du potassium; par M. F. MOHR (2).— Pour éviter la pesée du chlorure de platine et de potassium, M. Mohr

(1) *Archiv. der Pharm.*, oct. 1873.
(2) *Zeitschrift für analytische Chemie* et *Neues Jahrb. f. Pharm.*, août 1873.

propose de fondre ce sel avec de l'oxalate de soude et de doser le chlore dans la dissolution du produit fondu. Pour un demi-gramme de chlorure double de platine et de potassium, on prend 1 gramme d'oxalate de soude, on mélange intimement les deux substances dans un mortier d'agate; la décomposition est complète au rouge sombre; il en résulte du chlorure de potassium et du chlorure de sodium que l'eau dissout; le résidu de platine est lavé à l'eau distillée tant que le papier de tournesol rougi devient bleu à son contact. Enfin, le chlore est dosé dans la solution, après sa neutralisation par l'acide acétique, au moyen d'une solution de chromate neutre de potasse et d'une solution d'azotate d'argent au dixième.

Le poids du platine resté sur le filtre sert de contrôle au résultat obtenu. C. MÉHU.

REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE
PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

Action de l'eau sur l'ozone; par M. C. RAMMELSBERG (1). — Les auteurs qui se sont occupés de la question si difficile de l'ozone sont partagés relativement à la solubilité ou à l'insolubilité de ce corps dans l'eau : Schœnbein, ainsi que MM. Marignac et Andrews, regardent l'ozone comme insoluble dans l'eau, tandis que MM. Soret, Meissner, Houzeau et Carius le croient soluble. M. Carius a même indiqué un chiffre, 1 p. 100 en volume, pour cette solubilité qui d'ailleurs n'est sensible d'après lui qu'entre 0°,5 et 5°. M. Rammelsberg a cherché à résoudre la question. Il a opéré par quatre méthodes différentes : 1° avec de l'oxygène ozoné par des décharges obscures ; 2° avec de l'air ou de l'oxygène ozonés en passant sur du phosphore ; 3° avec de l'ozone préparé au moyen du bioxyde de baryum ; 4° enfin, avec le gaz qui se dégage en traitant le permanganate de potasse par l'acide sulfurique. L'eau que traversaient les gaz

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VI, p. 603.

ainsi produits n'a donné les caractères de l'ozone que dans le dernier cas, mais l'auteur n'a pas tardé à reconnaître que les réactions observées alors n'étaient dues qu'à la présence de traces de chlore fourni par le chlorure de potassium souillant le permanganate employé : d'après lui, il y a plus : le permanganate de potasse pur de chlorure ne donne pas d'ozone ainsi que cela a été avancé par Schœnbein et M. Boetger. En résumé l'ozone est insoluble dans l'eau.

M. Rammelsberg a examiné un produit commercial vendu en Allemagne par MM. Krebs, Kroll et C° sous le nom d'*eau ozonée concentrée* : ce liquide ne contient pas trace d'ozone et doit à la présence d'un composé du chlore la propriété de produire des réactions analogues à celles de l'ozone. D'après MM. Behrens et Jacobsen (1), cette prétendue eau ozonée n'est qu'une solution fort étendue d'acide hypochloreux.

Sur un nouvel hydrocarbure isomérique avec l'anthracène; par M. C. GRAEBE (2). — **Sur un nouvel hydrocarbure** $C^{28}H^{10}$; par MM. E. OSTERMAYER et R. FITTIG (3). — **Sur le nitroanthracène et ses dérivés**; par M. ERN. SCHMIDT (4). — En soumettant l'anthracène brut à des cristallisations fractionnées dans la benzine et le sulfure de carbone, on en sépare divers hydrocarbures dont un seul avait été caractérisé jusqu'ici, l'acénaphtène. M. Graebe a pu en isoler un second qui, purifié par recristallisation dans l'alcool, a la même densité de vapeur et la même composition que l'anthracène $C^{28}H^{10}$ et est, par conséquent, isomère avec lui.

Le nouveau corps a la même apparence que l'anthracène; comme lui il cristallise en tables et est fluorescent. Il fond à 105° et bout à 340°. Peu soluble dans l'alcool froid, plus soluble dans le même liquide chaud, il se dissout facilement dans la benzine, le sulfure de carbone et l'éther. Il se sublime plus difficilement que l'anthracène. Sa combinaison picrique forme

(1) *Vierteljahresschrift für prakt. Pharmacie*, t. XXII, p. 230.
(2) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. V, p. 861.
(3) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. V, p. 933.
(4) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VI, p. 494.

de longues aiguilles jaunes, fusibles à 144°, correspondant à la formule $C^{28}H^{10}.C^{12}H^{2}(AzO^{4})^{2}O^{2}$. Oxydé par l'acide chromique, il forme une quinone fusible à 205°, isomérique avec l'anthraquinone que fournit l'anthracène. L'acide nitrique fumant le transforme en un dérivé mononitré, cristallisable, jaune. L'acide sulfurique le transforme en un acide sulfoconjugué.

D'autre part M. Fittig a décrit à la réunion des savants allemands à Leipzig, un carbure solide fusible à 98°, qu'il considérait comme étant de la phényl-naphtaline $C^{20}H^{7}.C^{12}H^{5}$ ou $C^{32}H^{12}$, et qui avait été extrait des huiles lourdes de houille. Quelque temps après la publication de M. Graebe, MM. Ostermayer et Fittig ont annoncé que ce composé est un isomère de l'anthracène, identique avec celui de M. Graebe et réclamé dans un langage peu scientifique la priorité de la découverte. MM. Fittig et Ostermayer ont constaté que la quinone produite par le nouveau carbure est oxydable par l'acide chromique, ce qui n'est pas le cas de l'anthraquinone, et donne ainsi naissance à un acide bibasique $C^{28}H^{10}O^{8}$, qui est l'acide dicarbonique du diphényle et auquel ils ont donné le nom d'*acide diphénique*. Cet acide forme des prismes rhomboïdaux droits, assez solubles dans l'alcool, l'éther et l'eau bouillante, peu solubles dans l'eau froide, fusibles à 226°, sublimables en longues aiguilles incolores; distillé avec un excès de chaux, il donne un produit qui se solidifie dans le récipient et que les auteurs regardent comme étant la diphénylène-acétone.

M. E. Schmidt a obtenu un second isomère de l'anthracène, non plus en analysant les goudrons de houille, mais par voie de réaction. En traitant l'anthracène mononitré rouge par l'hydrogène que produit un mélange d'étain et d'acide chlorhydrique, il a recueilli une matière grise qui se purifie facilement par cristallisation dans l'alcool ou la benzine. Le même corps se produit également, mais en moindre quantité, lorsqu'on sublime l'anthracène mononitré. Sa composition est la même que celle de l'anthracène $C^{28}H^{10}$. Il cristallise en lames nacrées à fluorescence bleu violet. Il fond à 247° (anthracène 213°, isomère de M. Graebe 105°), est insoluble dans l'alcool froid, très-soluble dans la benzine, le chloroforme et le sulfure de carbone. Sa combinaison picrique a la même composition

que celle de l'anthracène, et constitue de longues aiguilles rouges. L'acide nitrique le transforme en un composé nitré jaune $C^{28}H^{9}(AzO^{4})$, fusible à 209°, sans produire de quinone. Soumis à l'action du brome en solution sulfocarbonique, il donne le composé $C^{56}H^{19}Br^{3}$ qui résulte de l'union de deux molécules d'hydrocarbure. Oxydé par l'acide chromique, en évitant une action trop avancée, il fournit une quinone cristallisée en belles aiguilles rouges, fusibles à 237°.

Sur l'acide igasurique; par MM. Ludwig et H. Hoehn (1). — Pour préparer l'acide igasurique, on épuise par l'alcool les fèves de Saint-Ignace, on distille le liquide alcoolique, on reprend par l'eau le résidu et l'on précipite la solution par l'acétate de plomb : la liqueur filtrée renferme les alcaloïdes. Le sel plombique mis en suspension dans l'eau et décomposé par le gaz sulfhydrique, fournit un acide qui cristallise lorsqu'on abandonne sur l'acide sulfurique sa solution concentrée. L'acide igasurique a une saveur acide et astringente. Il se colore en vert par le perchlorure de fer, et passe au violet sale quand on ajoute du carbonate de soude au mélange. Il réduit le nitrate d'argent. Les auteurs pensent que ce nouvel acide se rapproche des tannins.

Essais des minerais de plomb; par M. J. Loewe (2). — Lorsqu'on essaye les minerais de plomb, une méthode fréquemment suivie consiste à oxyder la matière par l'acide azotique qui dissout le plomb, puis à précipiter le métal à l'état de sulfate. Or, en présence des sulfures, il se forme ainsi une notable proportion d'acide sulfurique et par suite du sulfate de plomb insoluble qui, se séparant de la liqueur, reste avec les portions insolubles du minerai.

M. Loewe propose de corriger cette cause d'erreur en profitant de la solubilité du sulfate de plomb dans l'hyposulfite de soude. Voici comment il opère. Après solution dans l'acide azotique, il lave à l'eau, jusqu'à neutralité, le résolu insoluble,

(1) *Archiv für Pharmacie*, t. II, p. 137.

(2) *Dingler's Polyt. Journal*, t. CCIX p. 189.

puis le laisse en contact avec de l'hyposulfite de soude en solution concentrée, décante, ajoute une nouvelle quantité d'hyposulfite, et après trois traitements de ce genre lave à l'eau. La liqueur obtenue additionnée d'acide sulfurique donne du sulfure de plomb qui est transformé en sulfate, puis pesé. Le poids trouvé doit être ajouté à celui du sulfate de plomb séparé de la liqueur nitrique.

Sur la solubilité des mélanges de sels; par M. F. RUDORFF (1). — C'est un fait bien connu que la solubilité d'un sel dans l'eau se trouve modifiée par la présence d'un autre sel dans la même solution. L'analyse chimique profite très-souvent de cette particularité qui a été étudiée avec quelques détails par un certain nombre de chimistes parmi lesquels nous citerons MM. Hermann Kopp, Karsten, J. Mulder et von Hauer. Toutefois les résultats obtenus par ces observateurs sont parfois assez discordants, de plus ils ont été établis en étudiant un nombre de sels assez restreint; M. Rudorff a repris ces expériences en leur donnant un certain développement.

L'auteur a fait deux séries de déterminations : la première en mélangeant des sels entre lesquels il ne peut se produire d'action chimique, c'est-à-dire des sels auxquels l'un des composants, acide ou base, est commun; la seconde avec des sels susceptibles de réagir l'un sur l'autre. Dans tous les cas, il prenait le plus grand soin de se mettre à l'abri des sursaturations qui auraient pu fausser considérablement ses résultats. En général, le mode opératoire était le suivant : on chauffait les sels mélangés et employés tous deux en excès avec 50 centimètres cubes d'eau et on laissait refroidir dix-huit heures en agitant de temps en temps; on prélevait alors deux prises d'essai de 15 centimètres cubes de la liqueur claire et l'on ajoutait à l'une 3 grammes de l'un des sels et à l'autre 3 grammes de l'autre sel; on chauffait et on laissait refroidir de nouveau en agitant plusieurs fois.

Pour les sels ayant même acide ou même base, l'auteur a observé que la solution n'a pas toujours une composition con-

---

(1) *Poggendorff's Annalen*, t. CXLVIII, p. 455 et 555.

stante lorsqu'on fait varier les proportions du mélange. Autrement dit, il est certains sels qui peuvent en déplacer d'autres dans les solutions, et se dissoudre en plus grande quantité que s'ils étaient seuls, quand ils sont en présence d'un autre sel dont ils diminuent d'ailleurs la solubilité. Dans ce cas, on n'arrive pas à des solutions de composition constante et l'addition de l'un des sels en plus grand excès entraîne la précipitation d'un certain poids de l'autre.

Le plus souvent le déplacement est réciproque et les deux solubilités sont diminuées. Le chlorhydrate et l'azotate d'ammoniaque en offrent un exemple; les poids de chlorhydrate et d'azotate d'ammoniaque solubles séparément à 19°,5 dans 100 grammes d'eau sont 37 grammes et 183 grammes; après mélange ces poids deviennent 29,1 et 173,8. La même action s'observe pour les mélanges suivants :

			gr.			gr.
100 gr. d'eau à	21°,5	dissolvent	133,2	KI	et	10,4 KCl.
—	22°,0	—	38,0	AzH^4Cl		35,3 KCl.
—	18°,8	—	29,9	NaCl		17,7 KCl.
—	18°,7	—	23,9	NaCl		22,9 AzH^4Cl
—	16°,0	—	77,1	$NaO.AzO^5$		162,9 $AzH^4O.AzO^5$.
—	20°,0	—	35,2	KCl		19,1 $KO.AzO^5$.
—	20°,0	—	24,6	NaCl		56,8 $NaO.AzO^5$.
—	21°,5	—	26,8	AzH^4Cl		46,5 $AzH^4O.SO^3$.
—	21°,2	—	67,1	$KOAzO^5$		119,6 $PbO.AzO^5$.
—	15°,0	—	20,7	$CuO.SO^3$		15,9 $NaO.SO^3$,
—	15°,0	—	72,6	CuCl		16,0 NaCl.

M. von Hauer avait montré que pour deux sels isomorphes, le plus soluble déplace l'autre de sa solution. Mais ainsi qu'il a été dit plus haut, le déplacement est le plus souvent réciproque.

Pour les sels doubles, leur solubilité est modifiée par la présence de leurs constituants. Ainsi à 16°, 10 centimètres cubes de solution saturée de sulfate double de cuivre et d'ammoniaque renferment $0^{gr},855$ de sulfate de cuivre et $0^{gr},712$ de sulfate d'ammoniaque; or, en présence d'un excès de sulfate d'ammoniaque, ces chiffres deviennent 0,177 et 1,816, et en présence d'un excès de sulfate de cuivre 1,585 et 0,565. La présence des composants diminue donc très-notamment dans ce

cas la solubilité du sel double. Le sulfate de cuivre et de potasse, le chlorure de cuivre et d'ammoniaque se conduisent de même. Toutefois il faudrait bien se garder de généraliser, car il n'en est plus de même avec le sulfate de cuivre et de soude.

Les solutions de sels ayant des bases et des acides différents, susceptibles par conséquent de réagir l'un sur l'autre par voie de double décomposition, donnent lieu à des phénomènes encore plus compliqués. Un très-petit nombre seulement peuvent donner des solutions saturées, c'est-à-dire des solutions sur lesquelles l'addition de l'un ou de l'autre sel soit sans influence. Il n'est donc pas possible de tirer de leur étude des conclusions nettes.

Dosage du chloral; par MM. V. Meyer et H. Haffter (1). — La méthode d'analyse de l'hydrate de chloral du commerce, proposée par les auteurs, se réduit en quelque sorte à un dosage alcalimétrique.

On sait que sous l'influence des alcalis le chloral se dédouble en donnant du chloroforme et du formiate alcalin :

$$C^4HCl^3O^2 + NaO.HO = C^2HCl^3 + C^2HNaO^4 + H^2O^2.$$

Pour décomposer un équivalent de chloral, il faut employer un équivalent de soude.

Ceci posé, pour faire l'essai, on pèse une certaine quantité de l'hydrate de chloral à analyser et on l'introduit dans un volume déterminé de lessive de soude étendue et titrée, renfermant dans tous les cas un poids d'alcali supérieur à celui qui serait nécessaire pour détruire tout le chloral employé. On chauffe le mélange pour déterminer la réaction, puis avec une solution d'acide sulfurique titrée, on dose le poids de soude resté libre. Un calcul des plus simples donne alors le poids de chloral renfermé dans l'hydrate commercial essayé.

Très-souvent l'hydrate de chloral du commerce renferme de l'acide chlorhydrique; dans ce cas il est nécessaire de le neutraliser, en l'agitant avec du carbonate de chaux pur, par exemple, avant d'ajouter la liqueur alcaline titrée.

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VI, p. 600.

Préparation de l'alizarine artificielle; par MM. MEISTER LUCIUS et BRUNIG (1). — Les auteurs proposent le procédé suivant pour tranformer l'anthracène en alizarine :

On oxyde l'anthracène par un mélange d'acide nitrique et de bichromate de potasse, il se forme ainsi de l'anthraquinone qu'on traite par l'acide nitrique fumant pour obtenir la nitro-anthraquinone. Ce dérivé nitré, chauffé avec un alçali, donne de l'alizarine qu'on précipite ensuite par un acide.

L'alizarine de l'anthracène possède le plus souvent une teinte différente de celle donnée par l'alizarine de la garance, cette dernière étant mélangée d'une forte proportion de purpurine. D'après les auteurs, l'alizarine que l'on obtient par leur procédé renferme de la purpurine et permet de reproduire toutes les colorations que fournit la garance.

Synthèse directe de l'ammoniaque; par M. W. F. DONKIN (2). — MM. Thénard ont indiqué récemment tout le parti que l'on peut tirer de la décharge obscure, et particulièrement des appareils propres à préparer l'ozone, pour réaliser un grand nombre de combinaisons chimiques. M. Donkin apporte un nouveau fait fort intéressant qui confirme cette opinion.

En dirigeant à travers un appareil d'induction de Siemens un mélange d'azote (1 volume) et d'hydrogène (3 volumes) parfaitement secs et purs, puis en le faisant passer dans de l'acide chlorhydrique étendu, ce dernier se charge d'ammoniaque, les deux gaz s'étant combinés en partie sous l'influence de la décharge obscure. Avec un demi-litre de mélange seulement, on peut déceler la présence de l'ammoniaque dans l'acide au moyen du réactif de Nessler.

Cette expérience est intéressante à rapprocher de celle de Mitscherlich qui consiste à décomposer l'ammoniaque par une série d'étincelles d'induction.

Sur la polymérisation des hydrocarbures éthyléniques; par MM. A. BOUTLEROW et B. GORJAINOW (3). — Les

(1) *Reimann's Faerbezeitung*, 1873, n° 20.
(2) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VI, p. 973.
(3) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VI, p. 561.

carbures de composition $C^{2n}H^{2n}$ sont susceptibles de se polymériser. Les auteurs ont cherché à déterminer dans quelles conditions.

L'éthylène ne se polymérise pas sous l'influence de l'acide sulfurique fumant, ou du fluorure de bore, même à 200°. A 160°, avec l'acide sulfurique, il donne de l'acide sulfo-vinique : cette réaction se produit également à la température ordinaire dans des conditions particulières indiquées par M. Berthelot. Le propylène C^6H^6 et le butylène C^8H^8 provenant de l'alcool butylique de fermentation, se polymérisent au contraire avec facilité et dès la température ordinaire. Il y a plus, pour le dernier gaz, la polymérisation se produit avec de l'acide sulfurique ordinaire étendu d'un tiers de son poids d'eau : le produit principal est celui qui correspond à une molécule triplée (1).

Transformation du bromoforme en tétrabromure de carbone; par M. HABERMANN (2). — Lorsqu'on abandonne à la lumière du bromoforme additionné de brome au contact d'une lessive alcaline étendue, il se dépose lentement des cristaux de tétrabromure de carbone. A l'obscurité l'action est presque nulle. D'après l'auteur on peut préparer ainsi de grandes quantités de bromure de carbone.

JUNGFLEISCH.

(1) En 1869 (voir *Bulletin de la Société chimique*, t. XI, p. 12) M. Berthelot avait signalé la production des polymères du propylène dans l'acide sulfurique sur ce gaz et particulièrement celle des tétra et penta-propylènes. Au commencement de 1873, M. Prunier a observé la production de divers polymères du propylène, le di et l'hexa-propylène principalement, en faisant réagir dans diverses conditions l'hydrogène naissant sur le bromure de propylène. (Voir *Journal de pharmacie et de chimie*, t. XVII, p. 139.) E. J.

(2) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VI, p. 549.

Le Gérant : GEORGES MASSON.

2182 Paris. — Imprimerie Arnous de Rivière et Ce, rue Racine, 26.

Recherches sur l'isomérie dans les matières albuminoïdes; par M. A. Béchamp.

Extrait d'une lettre à M. Dumas.

Il y a quelques années, pendant que j'étudiais les produits de l'oxydation des matières albuminoïdes par l'hypermanganate de potasse, j'ai eu l'occasion de déterminer le pouvoir rotatoire de l'albumine du blanc d'œuf. J'avais trouvé que ce pouvoir, pour la teinte de passage, était compris entre 40 et 42°. Parmi les produits de l'oxydation de cette albumine se trouvaient des composés à réaction acide, dont les pouvoirs rotatoires, de même sens que celui de l'albumine, étaient de 43, 49, 52 et même 56 degrés. Je vis bientôt que je n'opérais pas sur des matières toujours identiques, et que le blanc d'œuf contenait plusieurs substances albuminoïdes possédant des pouvoirs rotatoires inégaux. L'albumine soluble préparée par l'élégant procédé de M. Wurtz possède un pouvoir rotatoire compris entre 30 et 34 degrés, toujours à gauche. Ne pouvant attribuer une si grande différence à une erreur d'observation, ni à des impuretés, j'imaginai que, outre l'albumine soluble de M. Wurtz, le blanc d'œuf en contenait une autre d'un pouvoir rotatoire plus élevé et de même sens : c'est, en effet, ce qui a lieu. Quoique la révision des matières albuminoïdes que j'ai entreprise soit loin de son terme, il s'en dégage pourtant quelques conséquences qui me paraissent mériter de vous être communiquées.

Il me semble, si j'ai bien compris votre pensée, que vous n'avez jamais cessé d'admettre plusieurs espèces distinctes de matières albuminoïdes, la notion de l'espèce chimique étant conçue selon les idées de M. Chevreul. En effet, dans la *Statique chimique des êtres organisés*, vous avez dit : « La fibrine, l'albumine, le caséum, etc., présentent une analogie singulière avec le ligneux, l'amidon et la dextrine. » Or le ligneux, l'amidon et la dextrine, quoique doués de la même composition, sont bien évidemment des espèces chimiques distinctes. Ces idées, je les avais adoptées et défendues dans ma thèse. A la même époque, en 1856, Ch. Gerhardt disait :

« Ces matières possèdent non-seulement la même composition, mais encore la même constitution chimique; elles ne diffèrent que par leur état physique ou par la nature des substances minérales avec lesquelles elles sont combinées. » Il ajoutait : « Il y aurait donc un principe unique, un acide faible, qui, tantôt soluble, tantôt insoluble (à la manière de l'acide tartrique anhydre, du chloral, de l'aldéhyde, etc.), constituerait l'albumine, la caséine, la fibrine, suivant qu'il serait ou non combiné avec les alcalis ou mélangé avec des sels étrangers. Si l'on conserve à ce principe le nom d'*albumine*, on peut dire que le blanc d'œuf et le sérum, soluble et coagulable par la chaleur, sont formés de bialbuminate de soude; que la caséine du lait, soluble et coagulable par la chaleur, représente de l'albuminate neutre de potasse, et que la fibrine est l'albumine insoluble ou coagulée, plus ou moins mélangée de phosphates terreux. »

Pour M. Eichwald (*Bulletin de la Société chimique*, t. XX, p. 414, novembre 1873), « les diverses matières albuminoïdes sont encore composées d'une seule et même substance, modifiée par des combinaisons avec des matières colloïdes ou cristalloïdes. L'albumine du sang serait une combinaison d'albumine et de sel marin; par l'action prolongée de l'eau, elle se précipiterait à l'état colloïde (syntonine) ou à l'état coagulé. La précipitation par la chaleur s'expliquerait par la décomposition de la combinaison saline, plus facile à chaud qu'à froid. » Pour M. Soxhlet (*Ibid.*, p. 415), « il y a identité absolue entre les albuminates alcalins et la caséine. » Selon l'auteur, la caséine et les albuminates alcalins auraient le même pouvoir rotatoire.

J'ai toujours supposé que ces opinions ne reposaient sur rien de solide. C'est pour cela que, dans ma thèse, combattant ces tendances, je disais :

« Il y a bien longtemps déjà, M. Biot a montré que l'albumine était lévogyre. Pour prouver que les albuminoïdes représentent autant de substances identiques ou différentes, il faudrait prouver que, dans les mêmes circonstances, la fibrine, l'albumine, la caséine et leurs variétés possèdent le même pouvoir rotatoire avec un ensemble de propriétés communes, ou bien que leurs pouvoirs rotatoires sont différents, ce qui coïnciderait avec les propriétés diverses qu'on leur connaît déjà. M. Bouchardat nous promet cette étude des pouvoirs rotatoires des albuminoïdes; mais, en attendant que ce travail d'ensemble, qui conduira à la solution du problème, soit fait, mieux vaut encore supposer que tous les produits désignés sous le nom collectif d'*albuminoïdes* sont différents, que de venir hâtivement les considérer comme une même substance. » J'ajoutais : « Considérés au point de vue anatomique, les principes albuminoïdes sont nécessairement différents :

l'albumine du sérum n'est pas celle du blanc d'œuf, la fibrine du sang n'est pas la fibrine musculaire. »

Je me crois en mesure de démontrer chimiquement ce que, en 1856, je considérais comme démontré anatomiquement. Jusqu'ici, sauf M. Wurtz pour l'albumine soluble, on n'a réellement étudié que des mélanges, et l'histoire des albuminoïdes est complétement à refaire. Il n'est que juste de faire remarquer que M. Wurtz, dans son travail sur l'albumine soluble (1844) (1), s'était déjà élevé contre l'opinion que l'albumine ne devait sa solubilité dans l'eau qu'aux alcalis ou à la présence de divers sels. Il avait également fourni des preuves que l'albuminate de potasse ne saurait être confondu avec la caséine. L'illustre chimiste avait noté, en outre, que le sérum du sang ne fournissait pas l'albumine soluble par le procédé qui permet de préparer si aisément celle du blanc d'œuf. N'étaient-ce pas là, déjà à cette époque, autant de motifs pour engager à ne pas confondre l'albumine de l'œuf avec celle du sang et, *a fortiori*, avec la caséine? Mais il est inutile d'insister davantage. J'espère apporter à l'appui de vos pensées et des expériences de M. Wurtz des preuves qui convaincront les plus incrédules.

Je ne peux pas, dans cette lettre, décrire les procédés de séparation et d'observations que j'ai appliqués; je me bornerai à énumérer les diverses substances que j'ai isolées et à donner le pouvoir rotatoire qui les caractérise individuellement comme espèces, les distinguant absolument les unes des autres. C'est de la discussion de ces pouvoirs rotatoires et de la composition élémentaire des substances qui les possèdent que se dégagera la notion juste du vrai caractère de l'isomérie dans les matières albuminoïdes.

Blanc d'œuf de poule. — Outre l'albumine soluble de

(1) Pour préparer l'albumine soluble, on délaye le blanc d'œuf dans l'eau, on ajoute à la liqueur filtrée du sous-acétate de plomb, on lave le précipité; on le délaye dans l'eau et l'on y fait passer un courant d'acide carbonique. La liqueur est filtrée et l'albumine pure reste en solution. Quelques gouttes d'hydrogène sulfuré précipitent les dernières traces de plomb. Enfin, on chauffe doucement jusqu'à 60°, on filtre et l'on évapore au-dessous de 40°. P.

M. Wurtz, le blanc d'œuf en contient deux autres, également solubles dans les mêmes conditions que celle-là, et dont l'une est une zymase capable de convertir l'empois de fécule en fécule soluble, mais sans formation de dextrine et, à plus forte raison, de glucose. La zymase du blanc d'œuf, outre son pouvoir rotatoire très-élevé, se distingue encore des deux autres en ce qu'elle reste soluble dans l'eau après avoir été précipitée par l'alcool. Les pouvoirs rotatoires ont été déterminés à l'aide du saccharimètre de Soleil :

Albumine soluble de Wurtz. .	$[\alpha]j = 33°,1$ ↖	Dans l'eau.
— — . .	$[\alpha]j = 32°,7$ ↖	Avec addition d'acide acétique.
— — . .	$[\alpha]j = 34°,4$ ↖	Avec addition de carbonate de soude.
Autre albumine soluble. . . .	$[\alpha]j = 53°,6$ ↖	Dans l'eau.
Zymase du blanc d'œuf.. . . .	$[\alpha]j = 70°,8$ ↖	Dans l'eau.

Jaune d'œuf de poule. — Le jaune d'œuf de poule contient naturellement un produit de nature albuminoïde et insoluble que je considère comme organisé, il constitue la plus grande partie de la vitelline que vous avez analysée. Débarrassé de tout ce qui l'accompagne dans le jaune, il fluidifie l'empois malgré son insolubilité dans l'eau, et est capable d'agir comme ferment organisé : ce sont les *microzyma* du jaune d'œuf. En outre, il y a dans le jaune deux autres matières albuminoïdes qui sont solubles dans l'eau : l'une devient insoluble après sa précipitation par l'alcool, je n'ai pas encore pu déterminer son pouvoir rotatoire ; la seconde est soluble dans l'eau après sa précipitation par l'alcool, et elle agit comme zymase sur la fécule, mais sans la saccharifier : je la nomme *lécithozymase.*

Lécithozymase.	$[\alpha]j = 46°,5$ ↖	Dans l'eau.

Matières albuminoïdes du lait de vache. — On était indécis sur la question de savoir si le lait contient ou non, outre la caséine, quelque autre matière albuminoïde : il y en a deux, dont une zymase, qui reste soluble dans l'eau après sa précipitation par l'alcool. J'ai déterminé le pouvoir rotatoire de la caséine, de l'albumine et de la zymase du lait, en me servant de l'appareil de Soleil :

Caséine de lait caillé.	$[\alpha]_j = 111^\circ,7$ ↖	Dans le carbonate de soude.
— du lait frais.	$[\alpha]_j = 109^\circ,7$ ↖	—
Caséine de fromage de Munster (Alsace).	$[\alpha]_j = 108^\circ,9$ ↖	—
Caséine de caillette d'agneau.	$[\alpha]_j = 102^\circ,2$ ↖	—
— de lait frais.	$[\alpha]_j = 80^\circ,0$ ↖	Dissolution dans l'acide acétique.
Lactalbumine.	$[\alpha]_j = 64^\circ,8$ ↖	Dans le carbonate de soude.
—	$[\alpha]_j = 54^\circ,5$ ↖	Dans l'acide acétique.
Galactozymase.	$[\alpha]_j = 46^\circ,7$ ↖	Dans l'eau.

Protéine de blanc d'œuf. — J'ai préparé la protéine avec le blanc d'œuf. La matière se dissout aisément dans une dissolution de carbonate de soude et dans l'acide acétique. Les dissolutions étant colorées en jaune assez intense, je me suis servi de l'appareil de M. Cornu pour mesurer la déviation qu'elles impriment au plan de polarisation :

Protéine dans le carbonate de soude.	$[\alpha]_j = 86^\circ,6$ ↖
— dans l'acide acétique.	$[\alpha]_j = 26^\circ,3$ ↖

Albumine du sérum du sang. — On ne connaissait point l'albumine du sang à l'état soluble ; j'ai réussi à l'isoler. L'albumine du sérum du sang de bœuf n'est pas non plus unique. Jusqu'ici j'en ai isolé une, dont le pouvoir rotatoire est presque le double de celui de l'albumine soluble de M. Wurtz, et une autre qui se comporte comme une zymase, c'est-à-dire qui est soluble dans l'eau, après sa précipitation par l'alcool, et qui fluidifie l'empois de fécule sans le saccharifier.

Tels sont, Monsieur, les résultats les plus nets que j'aie obtenus jusqu'ici. L'espace me manque pour les discuter, et pour les mettre en regard des travaux allemands ; mais il n'est plus possible de soutenir qu'un principe unique, combiné ou mélangé avec des substances diverses, alcalines, acides, colloïdes ou cristalloïdes, constitue les substances que l'on appelle *albuminoïdes*.

Les pouvoirs rotatoires de la plupart d'entre elles, toutes choses égales d'ailleurs, sont si différents qu'aucune cause d'erreur ne pourrait expliquer pourquoi la caséine a un pouvoir rotatoire trois fois plus grand que celui de l'albumine soluble de M. Wurtz et deux fois plus grand que celui de l'autre albumine du blanc d'œuf.

M. Dumas, dans quelques recherches sur le lait de vache, dont il s'est occupé cette année, a constaté, comme M. Béchamp, mais par d'autres moyens, la présence dans ce lait de trois matières albuminoïdes distinctes, le caséum, toutefois, demeurant très-prépondérant par sa quantité relative.

Préparation de l'acide azotique anhydre; par M. Berthelot.

1. Peu de personnes ont eu occasion de voir ce beau corps, dont on doit la découverte à M. H. Sainte-Claire-Deville. Il a fallu l'habileté consommée de notre collègue pour isoler ce corps, qu'il a préparé par la réaction lente du chlore sur l'azotate d'argent. On pourra désormais l'obtenir aisément et le montrer dans tous les cours par un procédé que je vais décrire.

2. Le principe de ce procédé a été trouvé en 1872 par M. R. Weber (*Ann. de Pogg.*, t. CXLVII, p. 113). Il consiste à déshydrater l'acide azotique monohydraté par l'acide phosphorique anhydre. Disons d'abord comment l'auteur opère. Il effectue le mélange dans un vase de Bohême, entouré d'eau froide; il introduit le *sirop* obtenu dans une cornue et distille : le produit le plus volatil se sépare en deux couches; on décante la couche supérieure; on la refroidit à 0°, ce qui en sépare encore un peu de l'autre liquide; puis on place dans un mélange réfrigérant; l'acide azotique apparaît en croûtes cristallines; on décante l'eau mère et on fait refondre et cristalliser à plusieurs reprises les croûtes.

Cette longue série d'opérations délicates et pénibles, sur des matières excessivement volatiles, hygrométriques, corrosives et altérables, n'est pas sans difficulté et abaisse beaucoup le rendement.

3. J'ai introduit quelques perfectionnements qui permettent d'obtenir du premier coup et par une seule distillation 60 à 70 p. 100 de la quantité théorique.

A cet effet, on refroidit l'acide azotique monohydraté (réel) avec un mélange de glace et de sel; on y incorpore l'acide phosphorique anhydre pulvérulent, par parcelles ménagées de

façon à *éviter toute élévation locale de température*, laquelle produit aussitôt de l'acide hypoazotique. En outre, *la température de la masse*, mesurée à l'aide d'un thermomètre, *ne doit jamais monter au-dessus de* 0°. Quand on a ajouté à l'acide azotique un peu plus de son poids d'acide phosphorique, la masse acquiert la consistance d'une *gelée*. On s'arrête alors, et, à l'aide d'une spatule de porcelaine et d'un entonnoir à bec coupé, on bourre la masse dans la panse d'une cornue tubulée (bouchée à l'émeri), d'une capacité cinq à six fois supérieure. Il ne reste plus qu'à distiller avec une extrême lenteur. La masse tend à se boursoufler; on modère cette action en plongeant la cornue dans un mélange réfrigérant, chaque fois que la matière tend à déborder. On condense les produits dans des flacons à l'émeri, ou des éprouvettes, au sein desquels le col de la cornue entre à frottement doux. On entoure de glace ces récipients. L'acide azotique s'y condense en gros cristaux, brillants et incolores, d'abord tout à fait purs. Vers la fin de l'opération, qui dure plusieurs heures, il passe en même temps une petite quantité d'un liquide étranger (acide azoteux-azotique) signalé par M. Weber. En opérant sur 150 grammes d'acide monohydraté, j'ai obtenu du premier coup près de 80 grammes de cristaux.

4. Le maniement de l'acide azotique anhydre est d'ailleurs relativement facile. Ce corps n'est pas explosif, ni sous forme solide, ni sous forme gazeuse ; il est formé, à partir de l'acide hypoazotique, avec dégagement de chaleur, comme je le montrerai bientôt. Mais il se décompose très-facilement, et dès la température ordinaire, en oxygène et acide hypoazotique, ainsi que M. Deville l'avait observé. Aussi ne doit-on pas le conserver dans des vases fermés à la lampe ; tandis qu'il se garde fort bien dans des flacons à l'émeri, fermés par simple apposition du bouchon, et placés sous une cloche à côté d'un vase renfermant de l'acide sulfurique.

Au contact de l'air, les cristaux s'évaporent lentement, en émettant d'abondantes vapeurs, mais sans avoir le temps de s'hydrater sensiblement et de se liquéfier, sauf dans les temps d'humidité extrême. Ces circonstances permettent de les introduire dans des vases bouchés à l'émeri, pour les peser sans

trop de difficulté. J'ajouterai, par surcroît, l'analyse suivante :

5gr,555 de cristaux pesés, puis dissous dans l'eau, ont fourni une liqueur qui, d'après l'essai alcalimétrique, contenait 5gr,54 d'acide azotique anhydre. Il n'y avait pas d'acide azoteux sensible (réaction du permanganate de potasse).

5. La cause qui accélère la décomposition spontanée de l'acide azotique anhydre à la température ordinaire paraît être la lumière. Quelques rayons de soleil suffisent pour déterminer un abondant dégagement d'oxygène et d'acide hypoazotique.

L'action chimique de la lumière dans cette circonstance est surtout accélératrice, puisque la décomposition s'opère d'elle-même, avec une extrême lenteur à la vérité, car j'ai conservé les cristaux pendant plusieurs semaines sans altération notable. Cette décomposition s'accélère aussi avec l'élévation de température : sans être cependant encore bien rapide à +43°. Elle est endothermique, comme je l'ai dit plus haut, et elle n'est pas reversible, l'acide hypoazotique sec n'absorbant l'oxygène à aucune température. Ces divers caractères de la réaction me paraissent dignes d'être notés, au point de vue général de la mécanique chimique.

Sur la solubilité de l'acide succinique dans l'eau;
par M. Edme Bourgoin.

Tous les auteurs classiques enseignent que l'acide succinique est soluble dans 5 parties d'eau froide. Cette assertion est erronée : en comparant sous ce rapport l'acide succinique avec ses composés bromés, j'ai reconnu que cette solubilité est environ quatre fois moins considérable à la température ordinaire.

Lorsque l'on recherche l'origine de cette erreur, on la trouve dans un travail de Lecanu et Serbat, publié en 1823. Dans ce mémoire, intitulé : « *Faits pour servir à l'histoire des acides succinique et benzoique* », ces savants s'expriment de la manière suivante :

« Tandis que, à la température de 16° centigrades, l'eau

« ne dissout qu'une quantité presque inappréciable d'acide « benzoïque, et à celle de 100° la douzième partie de son « poids, 100 parties d'eau à 16° dissolvent vingt parties, et à « 100° quarante-six parties environ d'acide succinique (1). »

Après avoir exécuté les expériences qui vont suivre, j'ai fait quelques recherches bibliographiques qui m'ont confirmé dans l'idée de publier le résultat de mes analyses.

Dans ses dissertations chimiques (*Mémoires de l'Académie de Berlin*, 1751), Pott dit que le sel volatil concret du succin ne peut se dissoudre que dans beaucoup d'eau, mais que la chaleur favorise considérablement la dissolution.

Lavoisier (*Éléments de chimie*, t. I, p. 300, 1789) admet que l'acide succinique se dissout dans 24 parties d'eau froide.

Klaproth (*Dict. de chimie*, t. IV, p. 152) indique 24 à 30 parties d'eau froide et seulement 3 parties d'eau bouillante. Ces chiffres sont reproduits par Berzélius dans son *Traité de chimie* : « 25 parties d'eau froide et 3 parties d'eau bouillante en dissolvent une d'acide succinique (2). »

Liebig, Dumas, Gerardt reproduisent les chiffres donnés par Lecanu et Serbat.

Enfin récemment Noedlecke, en faisant réagir l'éther monochloracétique sur l'éther sodacétique, a obtenu un acide succinique de synthèse : 100 parties d'eau à 18° dissolvent 5,94 de cet acide, chiffre qui s'accorde avec mes déterminations.

Ceci posé, j'ai opéré de la manière suivante :

De l'acide succinique du commerce a été purifié par plusieurs cristallisations successives. Ainsi obtenu, cet acide était sensiblement pur, comme l'indique le dosage acidimétrique suivant :

0,494 (SO^3HO) exigeant pour la saturation 493,5 div. de baryte,
0,258 d'acide succinique a exigé. . . . . 212 —

On a donc pour l'équivalent :

$$\frac{493,5 \times 98 \times 0,258}{0,494 \times 212} = 119.$$

Théorie pour $C^8H^6O^8$. . . . 118.

(1) *Journal de pharmacie et des sciences accessoires*, t. IX, p. 90, 1823.
(2) Traduction Esslinger, t. II, p. 150, 1830.

La détermination de la solubilité, depuis zéro jusqu'à 48°, a été faite en chauffant au bain-marie de l'acide succinique avec de l'eau distillée, puis on laissait lentement revenir la température au point où l'analyse devait être effectuée. Le mélange était alors vivement agité en présence d'un excès d'acide, de manière à éviter toute sursaturation.

Voici, comme exemple, la détermination de la solubilité à 8°,5 :

Eau saturée à 8°,5.	10,807
Exigé pour la saturation. . .	363 div. d'eau de baryte.

d'où l'on déduit pour la quantité d'acide contenue dans l'eau

$$\frac{118 \times 0,494 \times 363}{493,5 \times 98} = 0,4375.$$

et par suite

Eau.	10,3695
Acide.	0,4375

100 parties d'eau à 8°,5 contiennent donc $4^{gr},219$ d'acide succinique.

Voici maintenant le résultat de mes dosages :

100 parties d'eau contiennent les proportions suivantes d'acide succinique :

Zéro.	2,88
8°,5.	4,22
14°,5.	5,14
27°.	8,44
35°,5.	12,29
40°,5.	15,37
48°.	20,28

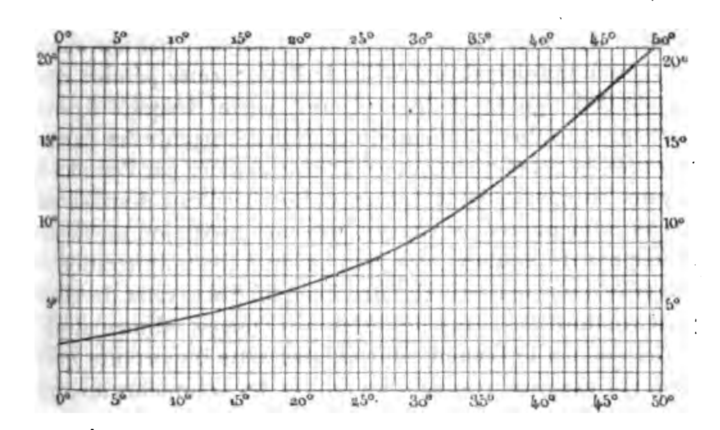
Au-dessus de 50°, la détermination de la solubilité par la méthode acidimétrique ne s'exécute plus facilement.

Par la méthode ordinaire, qui est moins exacte que la précédente, méthode qui consiste à évaporer l'eau et à peser le résidu sec, j'ai obtenu les chiffres suivants :

A 78°.	60,775
A l'ébullition.	120,86

A partir de 50° la solubilité croît donc rapidement avec la température.

Si l'on inscrit sur la ligne des abscisses les températures, et si l'on prend sur les ordonnées correspondantes des longueurs proportionnelles aux quantités dissoutes, on trouve que la solubilité de l'acide succinique dans l'eau est représentée par une courbe ascendante, dont la convexité est dirigée vers l'axe des abscisses.



Cette ligne se confond sensiblement avec celle qui représente la solubilité de l'alun potassique anhydre; elle se rapproche également beaucoup de celle qui répond au chlorate de potasse. En d'autres termes, entre zéro et 50°, la solubilité de l'alun, du chlorate de potasse et de l'acide succinique sont à peu près les mêmes.

Cette construction permet de calculer exactement les solubilités de l'acide succinique jusqu'à 50°. Par exemple, à 17°,5, elle donne pour la solubilité 5,75 environ, chiffre qui se confond avec celui que l'on obtient expérimentalement :

Solution saturée à 17°,5.	4,859
Divisions d'eau de baryte.	219

d'où l'on déduit :

Eau.	5,5951
Acide.	0,2639

100 parties d'eau à 17°,5 renferment par conséquent 5,743 d'acide succinique.

Extrait d'un rapport sur l'emploi des tuyaux de plomb pour la distribution des eaux de Paris; par M. F. BOUDET.

Lu au Conseil de salubrité et adopté dans sa séance du 19 décembre 1873.

Monsieur le Préfet,

L'opinion publique s'est émue récemment, à l'occasion d'une pétition signée *de Laval, ingénieur*, et adressée par son auteur au Conseil municipal de la ville de Paris; cette pétition revêtue de 905 signatures de. médecins, parmi lesquels figurent plusieurs membres du Conseil de salubrité, signale les dangers auxquels la santé publique peut être exposée par l'emploi de tuyaux en plomb pour les conduites de l'eau destinée aux usages alimentaires, et conclut par une invitation au Conseil municipal de vouloir bien demander à l'administration de proscrire d'une manière absolue, l'emploi des tuyaux de plomb pour conduire les eaux destinées aux usages alimentaires.

Délégué par le Conseil pour étudier cette importante question, j'ai examiné avec soin les faits et les arguments invoqués par le pétitionnaire, aussi bien que les observations plus ou moins anciennes, et les communications récentes qui ont été publiées par les chimistes, au sujet de l'action que les eaux de diverses natures peuvent exercer sur le plomb.

Il est admis depuis longtemps que le plomb n'est pas attaqué par l'eau pure chimiquement, quand elle n'est pas aérée, mais que dans de l'eau pure et aérée il s'oxyde rapidement et se change en hydrate et en carbonate de plomb, dont la plus grande partie se dépose en très-petits cristaux blancs écailleux, tandis qu'une petite proportion se dissout à la faveur d'un excès d'acide carbonique et reste dans la liqueur.

Barruel et Mérat ont recueilli un dépôt pesant 62 grammes, formé d'hydrate et de carbonate de plomb très-bien cristallisés, fourni par 6 voies d'eau, c'est-à-dire par 120 litres environ d'eau laissée pendant deux mois dans une cuve doublée en plomb, ce qui revient à $0^{gr},5$ pour un litre d'eau. Moi-même, j'ai obtenu récemment $0^{gr},15$ d'hydrocarbonate de plomb avec un quart de litre ou 250 grammes d'eau distillée, aérée, laissée pendant vingt jours dans un vase ouvert en contact avec une

lame de plomb, soit $0^{gr},6$ pour un litre. Les eaux pluviales qui ne sont autre chose que des eaux distillées et par conséquent pures, et qui d'ailleurs sont fortement aérées, attaquent également le plomb et il se dépose en proportion plus ou moins forte à l'état d'hydrocarbonate dans ces eaux, lorsqu'elles ont séjourné pendant quelque temps dans des récipients de ce métal, ou lorsqu'elles ont coulé sur des toitures couvertes en plomb. Ainsi qu'il était facile de le prévoir, on a également rencontré du plomb dans des eaux de source ou de rivière provenant des terrains granitiques et d'une pureté comparable à celle de l'eau distillée, lorsqu'elles étaient aérées et avaient circulé dans des tuyaux de plomb. La pureté de l'eau et son aération sont donc les conditions les plus favorables à son action sur le plomb.

D'autre part l'expérience a montré que les eaux qui, comme la plupart des eaux de source et de rivière, contiennent des quantités notables de carbonate ou de sulfate de chaux, sont sans action sur le plomb et peuvent se trouver en contact avec ce métal, circuler dans des tuyaux de plomb sans l'attaquer, et par conséquent sans offrir de danger pour la santé des consommateurs. Ici, je dois faire observer que s'il est admis que les eaux tenant en dissolution du carbonate ou du sulfate de chaux, comme celles de la Seine, de la Marne, de l'Ourcq, de la Dhuys, d'Arcueil, de Belleville, et qui servent à l'alimentation de Paris, n'attaquent pas le plomb, on n'a pas parfaitement déterminé les proportions de carbonate ou de sulfate de chaux nécessaires en toutes circonstances, pour empêcher l'eau aérée d'attaquer le plomb, ni constaté les conditions de leur influence préservatrice.

D'ailleurs, si, s'appuyant sur ce fait que les eaux calcaires et séléniteuses n'attaquent pas le plomb, et sur ce résultat d'une longue et vaste expérience, que les eaux de la ville sont depuis longtemps distribuées aux Parisiens, après avoir parcouru des branchements en plomb, sans que dans les grands établissements publics, tels que les hôpitaux, les écoles, ni parmi les 38,000 abonnés du service municipal, il ait été signalé des faits assez graves ou assez précis pour éveiller l'attention publique sur la salubrité des eaux, au point de vue

du plomb; si, dis-je, s'appuyant sur des données aussi rassurantes, on a employé avec sécurité des tuyaux de plomb, et si l'on continue à en faire usage pour les branchements, aucune expérience directe et précise n'a été faite pour constater que toutes les eaux de la ville qui ont séjourné ou circulé un certain temps dans des tuyaux de plomb sont complétement exemptes de ce métal.

Pour étudier ces questions intéressantes, j'ai institué un grand nombre d'expériences dont je dois faire connaître les résultats au Conseil.

L'eau pure, telle que l'eau distillée privée d'air, est sans action sur le plomb, mais lorsqu'elle est aérée elle l'attaque presque instantanément. On voit bientôt se former autour d'une lame de ce métal qui y est plongée, de légers nuages blancs qui descendent lentement au fond du vase; au bout d'un certain temps, si l'on agite la liqueur, le précipité plombique s'y manifeste sous forme d'ondes soyeuses et nacrées, qui par le repos donnent naissance à un dépôt en petites écailles brillantes. Ce dépôt est principalement formé de carbonate de plomb, car il fait effervescence avec les acides; il contient aussi sans doute de l'hydrate de plomb, comme l'indiquent les traités de chimie.

Il a été admis en outre, jusqu'à présent, que le liquide renferme une certaine quantité de plomb dissous à la faveur de l'acide carbonique contenu dans l'air. J'ai voulu vérifier ce fait, et à mon grand étonnement, j'ai reconnu que l'eau distillée aérée, laissée longtemps en contact avec du plomb et avec le précipité qui s'y forme en présence de ce métal, reste après avoir été filtrée, ou rendue parfaitement limpide par le repos, insensible à l'action de l'acide sulfhydrique. Je dois dire cependant qu'après avoir évaporé complétement, après filtration, 400 grammes d'eau distillée, dans laquelle il s'était formé pendant plusieurs jours du carbonate de plomb au contact d'une lame de ce métal, j'ai lessivé la capsule avec quelques gouttes d'eau acidulée d'acide chlorhydrique, et que ce liquide acide a pris une teinte brune, par l'acide sulfhydrique. Il résulte de cette observation que le produit, formé par l'action de l'eau pure et aérée sur le plomb, peut être considéré comme insoluble; que l'eau dans

laquelle il s'est formé n'en contient pas sensiblement en dissolution, et que les phénomènes d'intoxication qui se produisent sous l'influence des eaux qui attaquent le plomb doivent être attribués, surtout au produit blanc, très-léger, formé d'hydrocarbonate de plomb, insoluble dans l'eau, qui y prend naissance et qui peut se trouver en suspension dans le liquide, pour peu qu'il soit agité. Lorsque l'on met du plomb en contact avec de l'eau distillée aérée dans un vase de verre, il se forme rapidement autour du métal un précipité que l'on voit se déposer lentement au fond du vase ; mais lorsque l'eau, avec laquelle on opère, attaque très-lentement le plomb, la transparence de l'eau n'est pas visiblement altérée, et si on se bornait à ce seul caractère, on pourrait croire que le plomb n'a pas été attaqué; cependant si, après avoir décanté le liquide, dans certains cas, on fait agir sur les parois du vase quelques gouttes d'eau acidulée d'acide azotique, on reconnaît qu'il s'est formé une proportion plus ou moins faible de sel de plomb qui s'est déposé invisiblement sur le verre. Il est évident d'après cela que ce n'est pas seulement dans l'eau, qui a été longtemps en contact avec le plomb, qu'il faut rechercher par l'hydrogène sulfuré la preuve que le métal a été ou non attaqué, mais qu'il est nécessaire de s'assurer au moyen de l'acide nitrique s'il ne s'est pas déposé quelques traces d'hydrocarbonate plombique sur les parois du vase.

Je dois exposer ici quelques faits que j'ai observés, et qui me paraissent intéressants pour l'étude des phénomènes que présente le plomb soumis à l'action de l'eau aérée ou de l'eau chargée d'acide carbonique.

Le précipité blanc soyeux, très-léger, auquel le plomb donne naissance en présence de l'eau aérée, est ordinairement désigné sous le nom d'hydrocarbonate de plomb, quoique sa composition ne paraisse pas avoir été exactement déterminée. Ce qu'il y a de certain, c'est qu'il contient de l'acide carbonique, car, séparé par décantation du liquide dans lequel il s'est formé en vase ouvert, il se dissout avec effervescence dans l'acide azotique. Est-il un mélange d'hydrate et de carbonate de plomb ou un carbonate de plomb hydraté? Je ne saurais me prononcer sur cette question; toutefois j'ai remarqué que, délayé dans l'eau distillée et traité pendant deux heures par un courant d'acide

carbonique, ce composé soyeux a éprouvé une modification très-évidente; en effet la liqueur trouble s'est éclaircie peu à peu, et il s'est précipité du carbonate de plomb très-dense qui s'est ramassé sous un petit volume au fond du vase, malgré l'agitation produite par le courant gazeux. Ce phénomène ne serait-il pas dû à la transformation d'une certaine quantité d'hydrate de plomb en carbonate? Quoi qu'il en soit, voulant reconnaître s'il s'était dissous du plomb sous l'influence de l'acide carbonique, j'ai filtré la liqueur qui surnageait le précipité, et je l'ai essayée au moyen d'une solution aqueuse d'acide sulfhydrique. N'ayant observé aucune coloration, j'ai eu recours au sulfhydrate d'ammoniaque, mais ce réactif est resté sans effet. J'étais disposé à croire qu'il n'y avait pas de plomb en dissolution, cependant je voulus faire une nouvelle épreuve avec un courant d'acide sulfhydrique gazeux : cette fois j'obtins une coloration notable; ayant fait passer le même gaz, à travers la liqueur éclaircie par le repos et non filtrée, la coloration produite fut plus intense. Je ne tardai pas à m'apercevoir d'ailleurs que la liqueur filtrée parfaitement claire se troublait quand elle était exposée à l'air dans un vase ouvert. J'ai été ainsi amené à penser que le carbonate de plomb dissous dans l'eau, à la faveur d'un excès de gaz carbonique, était un composé très-peu stable, et qu'il se décomposait à l'air ou en filtrant à travers du papier. En effet, en faisant usage d'un filtre double, j'ai vu que la liqueur qui, après avoir traversé un simple filtre, avait été notablement colorée par un courant d'acide sulfhydrique, ne se colorait plus que très-faiblement, et qu'un filtre triple la dépouillait de plomb et d'acide carbonique de manière qu'elle n'était plus troublée ni par l'eau de baryte ni par un courant d'acide sulfhydrique.

J'ai, d'autre part, constaté que l'eau chargée d'acide carbonique à la pression et à la température ordinaires s'en dépouillait en traversant plusieurs filtres superposés.

Enfin j'ai reconnu qu'en soumettant à un courant d'acide carbonique, de l'eau de Seine tenant en suspension de l'hydrocarbonate de plomb, cette eau, malgré les sels de chaux qu'elle contient, dissolvait une quantité de plomb plus faible que l'eau distillée, mais très-appréciable.

On comprendra facilement que, pour toutes ces expériences, il est indispensable d'employer l'acide sulfhydrique, à l'état de courant gazeux, et non à l'état de solution aqueuse ou de sulfhydrate d'ammoniaque, ces réactifs étant, comme on l'a vu plus haut, beaucoup moins sensibles que le courant gazeux, surtout quand on agit sur du du carbonate de plomb dissous par un excès d'acide carbonique.

Il résulte des observations qui précèdent que si, à l'aide d'un courant d'acide carbonique, on peut obtenir la dissolution d'une petite quantité de plomb dans l'eau, cette dissolution est très-peu stable, et qu'elle se décompose facilement en présence de l'air et même en passant à travers un filtre; que si l'acide carbonique de l'air joue un rôle dans l'action de l'eau aérée sur le plomb, comme le prouve la présence du carbonate de ce métal dans le précipité qui se forme, il n'y détermine pas la dissolution du plomb, puisque l'eau chimiquement pure et aérée n'en contient pas à l'état soluble, après son contact prolongé avec ce métal; enfin que sous l'influence d'un courant d'acide carbonique l'eau de Seine, malgré les sels calcaires qu'elle contient, dissout une petite proportion de plomb.

J'ai examiné avec soin les phénomènes qui se produisent lorsque le plomb est en contact prolongé soit avec des eaux de source ou de rivière plus ou moins pures, soit avec de l'eau pure additionnée de différents sels et de différentes substances végétales ou animales, et j'ai constaté les faits suivants :

Les eaux distribuées à Paris, c'est-à-dire les eaux de la Seine, de la Dhuys, de l'Ourcq, de la Vanne, d'Arcueil, des puits artésiens de Passy et de Grenelle, d'un puits de Belleville, envoyées à mon laboratoire par M. Belgrand, n'ont pas attaqué les lames de plomb mises en contact avec elles dans des vases ouverts, pendant vingt à vingt-cinq jours de contact. Ces eaux sont restées limpides, insensibles à l'hydrogène sulfuré et, après avoir lavé les parois du vase où elles étaient restées en contact avec le plomb, à l'aide d'un peu d'eau pure acidulée d'acide azotique, je n'ai pu reconnaître aucune trace de plomb dans les liquides acides.

Cependant M. Fordos a trouvé du plomb dans des dépôts blancs formés dans des tuyaux de plomb qui avaient été em-

ployés comme conduites d'eaux. Il y a donc quelques motifs de craindre que certaines eaux, contenant du carbonate de chaux, ne donnent naissance à des dépôts calcaires contenant du carbonate de plomb et qu'il n'y ait quelques réserves à faire à l'égard des garanties de salubrité que ces eaux peuvent offrir après avoir parcouru des tuyaux de plomb.

M. Belgrand a bien voulu me procurer des échantillons d'eaux naturelles remarquablement pures, telles que l'eau du réservoir des Settons, dont le titre hydrotimétrique est 1° seulement. Cette eau, mise en contact avec une lame de plomb, est restée parfaitement limpide; mais au bout de quelques jours il s'est formé un liséré blanc sur la lame au niveau de l'eau, et le fond du vase a présenté quelques traces de dépôt qui contenait du plomb, l'eau elle-même était restée insensible à l'action de l'hydrogène sulfuré.

J'ai recherché l'action de plusieurs sels calcaires et autres employés à la dose de quelques centigrammes par litre d'eau pure et aérée.

L'eau additionnée de 0,08 de carbonate de chaux dissous, n'a pas agi sur le plomb, et il ne s'était formé sur les parois du vase aucune trace de dépôt plombique, même après vingt jours de contact. Dans une autre expérience, avec un peu moins de bicarbonate de chaux, il s'est formé dans le vase un très-faible dépôt qui contenait des traces de plomb.

Les sulfates de chaux, de soude et de magnésie, dissous dans l'eau aérée, à la dose de 0,4 par litre, paralysent son action sur le plomb; cependant j'ai reconnu par les réactifs, après plusieurs jours de contact, des traces de plomb déposé sur les parois du vase. Le chlorure de baryum, l'iodure de potassium agissent de la même manière. Le plomb n'est pas attaqué par l'eau pure contenant une très-faible proportion de carbonate ou de bicarbonate de soude; la gomme, l'albumine, le sucre, dissous dans l'eau à faible dose, empêchent l'eau pure d'attaquer visiblement le plomb. Cependant, au bout de plusieurs jours, on trouve des traces de plomb sur les parois des vases. Une infusion de luzerne, préparée à froid et très-étendue, a fait complétement obstacle à l'action de l'eau pure et aérée sur le plomb. Le cyanure jaune de potassium et de fer neutra-

lise également l'action de l'eau pure et aérée sur ce métal.

Le chlorure de sodium, à la dose de 0,5 par litre, retarde l'action de l'eau sur le plomb; cependant il se dépose au fond du vase des traces de ce métal. Le chlorhydrate d'ammoniaque, ne modifie pas notablement l'action de l'eau pure et aérée sur le plomb.

Je ne me trouve pas suffisamment autorisé à penser que l'azotate d'ammoniaque augmente notablement l'attaque du plomb par l'eau distillée; mais je dois faire remarquer que de l'eau de Seine, additionnée de 0,6 de ce sel pour 100 grammes et mise en contact avec une lame de plomb, a fourni au bout de vingt jours un liquide que l'acide hydrosulfurique a notablement coloré, lorsqu'on a lavé le fond du vase avec de l'eau acidulée d'acide azotique. La lame de plomb présentait en outre, au niveau de l'eau un liséré blanc. Il en a été de même pour l'eau de la Dhuys, additionnée d'azotate d'ammoniaque. L'ammoniaque, à la dose de quelques gouttes, ne paraît pas avoir d'influence sur l'attaque du plomb par l'eau pure aérée. En mélangeant de l'eau de Seine avec de l'eau pure aérée, dans la proportion de six parties de cette dernière pour une d'eau de Seine, j'ai obtenu un liquide tout à fait sans action sur le plomb.

Une eau de source marquant 16° à l'hydrotimètre, et ne contenant que du bicarbonate de chaux, a paralysé comme l'eau de Seine et à la même dose de 1 partie pour 6, l'action de l'eau pure sur le plomb. Ces expériences montrent qu'il peut suffire de quelques centigrammes de carbonate de chaux dans un litre d'eau pure pour la rendre impropre à agir sur le plomb.

On comprend d'après cela l'inertie à l'égard du plomb, dont jouissent les eaux potables distribuées à Paris. Mais je ne puis admettre aucune sécurité à l'égard des eaux de pluie recueillies directement, ou tombées des couvertures des maisons, et réunies dans des réservoirs ou des citernes; ces eaux mises en contact avec le plomb l'attaquent en général comme l'eau pure aérée. C'est un fait reconnu depuis longtemps, je l'ai confirmé par de nombreuses expériences, et je n'hésite pas à penser qu'à l'égard de ces eaux, l'usage des tuyaux et des récipients en plomb doit être absolument interdit. Je fais aussi des réserves au sujet des eaux de drainage, ces eaux devant contenir fréquemment de l'azotate d'ammoniaque, qui,

comme cela résulte de mes expériences précitées sur les eaux de la Seine et de la Dhuys, peut déterminer l'attaque du plomb même par des eaux plus ou moins calcaires.

Quant aux eaux de source, de puits artésiens et de rivières fournies par la ville de Paris, mes expériences démontrent et les chimistes s'accordent à reconnaître qu'elles sont sans action sensible sur le plomb, bien qu'elles aient des compositions différentes et contiennent des proportions très-inégales de carbonate de chaux. Cependant comme les causes et les conditions de cette propriété singulière ne sont pas suffisamment connues, comme elles pourraient être modifiées par des circonstances accidentelles et imprévues, il me paraîtrait téméraire d'affirmer que les tuyaux de conduite et les branchements en plomb doivent inspirer une sécurité absolue.

N'y a-t-il pas en effet de graves motifs de ne se prononcer qu'avec une extrême réserve lorsqu'on considère que le plomb est un poison subtil et très-redoutable, que dans certaines circonstances il agit avec une puissance toxique qu'on a peine à expliquer, qu'il peut s'accumuler lentement daus l'économie, que la sensibilité des réactifs qui servent à le déceler, a des limites et qu'ils ne peuvent pas, par conséquent, démontrer son absence absolue.

D'autre part, d'après les expériences de M. Fordos, on trouve dans les anciens tuyaux qui ont servi de conduites d'eaux, des dépôts blancs dans lesquels on constate la présence du plomb. J'ai reconnu d'ailleurs que si les eaux de la Seine et d'autres plus ou moins chargées de sels de chaux peuvent paralyser l'action du plomb sur cinq à six volumes d'eau distillée aérée mélangées avec elles, de faibles proportions d'azotate d'ammoniaque ajoutées à ces eaux peuvent leur donner la propriété d'attaquer sensiblement le plomb après un contact prolongé.

Il résulte, en outre, des expériences de M. Leblanc comme des miennes, que l'influence comparée de divers sels, de leurs proportions, de l'intensité et de la durée de leur action pour déterminer l'inertie des eaux à l'égard du plomb, n'est pas encore parfaitement connue et qu'il pourrait se faire comme cela arrive pour le fer en présence d'une eau alcaline, comme

je l'ai observé pour l'eau sucrée en contact avec le plomb, qu'un excès de réactif affaiblît son efficacité. Enfin je dois faire remarquer que dans la canalisation des branchements du service des eaux de Paris, les tuyaux ne sont pas toujours complétement remplis d'eau; que diverses circonstances y renouvellent l'air, que des chocs d'eau s'y produisent, et qu'il peut en résulter que les dépôts qui se seraient formés à leur intérieur vinssent à se détacher et être entraînés dans le liquide. On doit admettre d'ailleurs que le renouvellement de l'eau dans les tuyaux peut se trouver interrompu pendant longtemps, soit que des maisons ou des appartements deviennent vacants, soit que les habitants s'absentent : de là des motifs de craindre qu'une eau restée stagnante pendant un intervalle plus ou moins long dans le même tuyau, donne naissance à des sédiments plombiques qui pourraient être entraînés par les premières parties d'eau écoulée, dès l'ouverture des robinets, et les rendre dangereuses. Ces diverses circonstances ont paru très-dignes d'attention au conseil de salubrité et l'ont amené à penser qu'il était nécessaire de recommander aux habitants de Paris, abonnés aux eaux de la ville, de ne pas recueillir pour leur usage, après une interruption prolongée du service de leurs prises d'eau, les premières parties de ce liquide qui s'écouleront, mais de les perdre en attendant que leurs branchements aient pu être suffisamment lavés, et remplis par une eau renouvelée.

A l'exposé de ces faits et de ces considérations, je dois ajouter que des observations nombreuses recueillies à diverses époques par les observateurs et particulièrement par des médecins dignes de foi, semblent démontrer que dans différentes localités, il s'est produit sans qu'on ait pu les expliquer d'une manière certaine, des phénomènes d'intoxication plombique sous l'influence des eaux conduites par des tuyaux de plomb; qu'à Paris même, plusieurs accidents plus ou moins graves ont été, à tort ou à raison, attribués aux eaux de la ville; que les faits d'intoxication plombique observés à Claremont par le Dr Henri Guéneau de Mussy, sur un grand nombre de membres de la famille du roi Louis-Philippe, n'ont pas reçu une interprétation parfaitement satisfaisante et qu'il plane sur toute cette question

de l'influence du plomb sur la salubrité des eaux potables, des appréhensions qui ne peuvent pas être repoussées absolument comme des chimères.

Dans la grande canalisation des eaux de Paris, les tuyaux de plomb ont été successivement remplacés presque partout par d'énormes tuyaux en fonte ou en tôle bitumée, qui amènent les eaux sous les voies principales de la Ville, et ce n'est plus guère que pour les branchements de distribution dans les bâtiments publics et les habitations particulières que les tuyaux de plomb ont été conservés.

La grande canalisation offre, en effet, une longueur de 1,386 kilomètres sur laquelle il ne reste plus que 3 kilomètres en tuyaux de plomb. Quant aux tuyaux de branchements qui desservent 38,000 concessionnaires, et dont la longueur moyenne ne dépasse pas 40 mètres pour chacun d'eux, d'après M. Belgrand, ils sont tous en plomb et offrent un développement de 1,500 kilomètres avec un diamètre de 27 millimètres.

Les défenseurs de cette canalisation des eaux de Paris avec des tuyaux de branchements en plomb qui les puisent dans les grosses conduites en fonte ou en tôle bitumée, dont l'innocuité ne saurait être suspectée, invoquent à l'appui de leur thèse l'usage séculaire des tuyaux de plomb dans tous les pays, et depuis une haute antiquité, pour la distribution des eaux.

Il résulte de documents authentiques que, depuis plus de deux mille ans, les tuyaux de plomb n'ont pas cessé d'être employés à Rome, pour les distributions d'eau, avec des développements plus considérables qu'à Paris, et qu'aujourd'hui encore les trois principales eaux qui alimentent la ville, les eaux Virgine, Paola et Felice, sont canalisées comme les eaux antiques, et coulent jour et nuit dans les cours des concessionnaires, par des tuyaux en plomb d'une longueur beaucoup plus grande que la longueur moyenne des branchements à Paris. Ces eaux sont calcaires et marquent à l'hydrotimètre des degrés à peu près semblables à ceux des eaux de la ville de Paris, 18°,25 — 22°,50 — 14°,25.

Aucun fait grave ne paraît avoir provoqué de réclamations contre l'usage des tuyaux de plomb à Rome; toutefois on trouve dans Vitruve, qui vivait sous Auguste (livre VIII, chap. 7 de

son *Traité d'architecture*), de longs détails sur les tuyaux de plomb employés à la canalisation des eaux, et il signale ces tuyaux comme dangereux pour la santé; il dit même, en termes précis, que l'eau y devient mauvaise parce qu'il s'y forme de la céruse (carbonate de plomb), substance toxique. Galien ne parle pas expressément des tuyaux de plomb, mais il dit que tous les métaux rendent les eaux mauvaises.

On voit, par ces citations, que les anciens ont constamment employé les tuyaux de plomb, bien qu'ils n'ignorassent pas les dangers qu'ils peuvent offrir pour la santé, dans certaines circonstances.

Cependant, si l'on examine ce qui se passe aujourd'hui en Europe au sujet de la canalisation des eaux potables, on voit que dans les contrées les plus avancées en civilisation, on s'occupe de s'affranchir des tuyaux de plomb; qu'on leur substitue depuis quelque temps déjà des tuyaux en fer et que l'on commence à employer des tuyaux en plomb doublé d'étain. Voici quelques renseignements sur la canalisation en fer étiré employée à Londres, que je dois à l'obligeance de notre collègue M. Paliard, architecte de la préfecture de police.

Les tuyaux en fer n'étant ni flexibles comme le plomb, ni susceptibles d'être soudés, ils s'ajustent à pas de vis dans des manchons d'assemblage ayant eux-mêmes doubles pas de vis mâle et femelle. Quant aux coudes et aux branchements, ils se font par des tuyaux de raccord à angles droits, obtus ou aigus, préparés à l'avance. C'est l'ajustement des robinets qui constitue les difficultés de cette canalisation, et cependant, bien que le nombre des robinets soit très-multiplié à chaque étage des maisons de Londres, tandis qu'il est très-limité dans les nôtres, elle y est assez répandue.

On emploie de semblables tuyaux en Prusse, comme en Autriche, et leur usage y est assez fréquent, tandis qu'en France il est encore très-peu connu.

Toutefois, on peut déjà citer à Paris plusieurs maisons ou établissements, tels que : la Morgue, l'hospice de Ville-Évrard, la Préfecture de police, le théâtre des Italiens, le théâtre de la Porte Saint-Martin, où la canalisation en fer est établie.

Mais cette canalisation en fer n'est pas la seule qui puisse

être substituée à la canalisation en plomb. Des tentatives ont été faites depuis longtemps pour remplacer celle-ci, par des tuyaux en fer galvanisé ou en plomb étamé, et surtout par des tuyaux en plomb doublé d'étain, inventés et fabriqués par M. Hamon, et dont le Conseil de salubrité s'est déjà occupé il y a une dizaine d'années. Les comptes rendus des travaux du Conseil constatent en effet qu'en 1863 ou 1864, il a fait un accueil encourageant à cette industrie naissante; qu'il a constaté l'adhérence parfaite de l'étain au plomb; la force de résistance des tuyaux; la grande cohésion que prend l'étain soumis à la presse hydraulique employée à la confection des tuyaux, et qu'il a reconnu que ces tuyaux offraient des gages de sécurité bien supérieurs à ceux que peuvent donner des tuyaux de plomb étamé.

On reproche à ces tuyaux deux inconvénients qui résultent de ce que l'étain entre en fusion à une température plus basse que le plomb; le premier, c'est que lorsque l'on chauffe le plomb à la température nécessaire pour faire une soudure, la lame d'étain dont il est doublé, se liquéfie et coule dans le tuyau en mettant le plomb à découvert sur une certaine étendue; le second c'est que l'étain fondu forme dans le tuyau par le refroidissement, des saillies qui en diminuent la capacité et peuvent y gêner la circulation du liquide.

La soudure, cependant, n'est pas le seul moyen de réunir, soit bout à bout, soit de toute autre manière, les tuyaux de plomb doublé d'étain; à l'aide de brides en fer et de noyaux en étain, imaginés par M. Hamon, on peut, dans tous les cas, résoudre les divers problèmes que peut présenter leur emploi.

Pour me rendre compte de la valeur des objections que je viens de citer, j'ai cru devoir me mettre en rapport ave M. Hamon, visiter ses ateliers et assister à la fabrication de ses tuyaux, aussi bien qu'à l'exécution des diverses soudures qu'il peut être utile de leur appliquer. J'ai été frappé de la facilité avec laquelle s'accomplit l'étirage de ces tuyaux et de l'adhérence parfaite de l'étain au plomb. Les opérations de soudure ont été pratiquées devant moi et devant M. Poupard, l'un des plombiers les plus distingués de Paris, elles ont été faites dans les conditions les plus difficiles sur des tuyaux de 6 millimètres de

diamètre, comme les branchements des eaux de la ville, et elles ont pleinement réussi sans que l'étain ait été fondu. M. Poupard a reconnu la solidité de la soudure et a déclaré, devant M. Hamon et devant moi, qu'à son avis il était possible de souder les tuyaux en plomb doublé d'étain, sans fondre l'étain, à la condition de n'employer que des tuyaux de 5 millimètres d'épaisseur en plomb.

Je dois ajouter que, dans les cas exceptionnels où la soudure serait faite sans précautions suffisantes et où l'étain entrerait en fusion, la surface intérieure des tuyaux resterait au moins étamée, et que les saillies que pourrait produire accidentellement dans les tuyaux l'étain fondu, ne pourraient pas être considérées comme un obstacle à l'emploi de ces tuyaux. D'ailleurs, l'épaisseur exigée par la ville de Paris pour ses branchements, étant de 6 à 7 millimètres, je me crois autorisé à conclure des expériences dont j'ai été témoin et de la déclaration de M. Poupard, qu'il n'existe réellement pas d'obstacle sérieux à la canalisation en plomb doublé d'étain.

Il ne m'appartient pas de citer ici de nombreux témoignages qui ont été recueillis par M. Hamon en faveur de son industrie, ni les preuves de son développement progressif en France et surtout à l'étranger.

Je me contente d'avoir démontré qu'au point de vue de la salubrité, et des moyens d'application des tuyaux doublés d'étain, il n'y a pas d'objection grave à faire à leur emploi.

En résumé, Monsieur le Préfet, s'il n'est pas douteux que le plomb ne soit un poison très-subtil et très-redoutable dont on doive garantir avec la plus vive sollicitude les substances et boissons alimentaires, si, d'autre part, il est reconnu que les eaux, telles que l'eau de pluie, qui sont aérées et qui ne contiennent pas de sels mineraux, en proportions notables, attaquent le plomb et donnent promptement naissance à la formation de l'hydrocarbonate de plomb; que cet hydrocarbonate de plomb est insoluble dans ces mêmes eaux; qu'elles n'en contiennent pas en dissolution ou n'en contiennent que des traces infinitésimales, alors même qu'elles

sont restées en contact prolongé avec le composé toxique; que le danger qu'elles présentent dépend essentiellement de l'hydrocarbonate qui, en raison de son extrême division, peut s'y trouver en suspension; il n'est pas moins certain qu'un assez grand nombre de sels calcaires ou autres, jouissent de la propriété remarquable d'empêcher l'eau pure de substances salines, d'attaquer le plomb et de devenir insalubre au contact prolongé de ce métal; que les eaux de la plupart des rivières et des sources contiennent une proportion de sels minéraux supérieure à celle qui est nécessaire pour les empêcher d'attaquer le plomb; que pour ce qui concerne les eaux de la Dhuys, de la Vanne, aussi bien que les eaux de la Seine, de l'Ourcq, d'Arcueil, des puits artésiens de Passy et de Grenelle et autres que la ville distribue aux habitants de Paris, elles sont toutes suffisamment chargées de sels calcaires pour être préservées de toute altération au contact prolongé du plomb; que ces eaux puisées dans les rivières ou amenées à Paris par des aqueducs, sont canalisées, sous les voies publiques, par des conduites en fonte de fer, ou en tôle bitumée, sur un parcours de 1,386 kilomètres; qu'il ne reste plus, dans le vaste réseau de la canalisation parisienne, que 3 kilomètres de gros tuyaux de plomb et 1,500 kilomètres de branchements ou petits tuyaux du même métal, employés à distribuer chez 38,000 concessionnaires les eaux fournies par la grande canalisation; que ces tuyaux ayant pour la plupart 27 millimètres seulement de diamètre, et 40 mètres de longueur moyenne pour chaque concessionnaire, les eaux les parcourent avec une assez grande vitesse et s'y renouvellent rapidement; que les 3 kilomètres de gros tuyaux en plomb qui restent encore à remplacer par des tuyaux en fonte ou en fer bitumé, dans la canalisation générale, ne tarderont pas à disparaître, et qu'il ne restera plus alors que les branchements en plomb du service particulier.

Dans cet état de choses, on pourrait arriver à exclure entièrement le plomb de la canalisation parisienne du service particulier en le remplaçant par des tuyaux en fer étiré ou en plomb doublé d'étain; mais si les tuyaux en fer étiré sont déjà en usage pour la distribution des eaux dans différentes contrées

de l'Europe, en France même, et surtout en Angleterre, il est juste de considérer que cette canalisation, qui exclut les avantages de la ductilité et de la flexibilité des tuyaux de plomb et nécessite l'emploi de brides et d'appareils assez volumineux et moins hermétiques que les soudures, se détériorent rapidement par la rouille, surtout dans son application souterraine.

Quant à la canalisation en plomb doublé d'étain qui a, depuis 1865, attiré l'attention du Conseil de salubrité et qui a été de sa part l'objet d'un rapport encourageant, elle offre, comme la canalisation en plomb, les avantages de la flexibilité, de la force de résistance à la pression et à l'oxydation, et ceux de la soudure, mais l'on ne peut objecter à son emploi un argument tiré de la grande fusibilité de l'étain qui se liquéfie à 228° de température, tandis que le plomb n'entre en fusion qu'à 322°.

De cette différence, en effet, résultent des difficultés particulières pour souder les tuyaux doublés d'étain, en les portant à une température convenable pour assurer la solidité de la soudure, sans que le doublage d'étain entre en fusion, s'amincisse ou même se réduise à un simple étamage, et produise dans l'intérieur des tuyaux des saillies qui en peuvent provoquer l'engorgement.

Toutefois, en opérant avec précaution sur des tuyaux d'une épaisseur de 5 millimètres et surtout de 5 à 7 millimètres, comme ceux qui ont été adoptés par la ville, on se met à l'abri de cet inconvénient, on peut d'ailleurs au besoin substituer le système plus ou moins compliqué et incommode des brides à celui des soudures.

L'expérience et la pratique pourront sans doute perfectionner les applications du plomb doublé d'étain et en favoriser le développement.

Je termine, Monsieur le Préfet, en vous proposant les conclusions suivantes :

L'emploi des réservoirs, conduites et tuyaux en plomb pour les eaux pures comme les eaux pluviales recueillies directement, ou dans des citernes, et pour toutes autres analogues, est dangereux et doit être interdit pour l'usage alimentaire.

La composition des eaux de Paris, toutes plus ou moins chargées de sels minéraux, est telle qu'elles n'attaquent pas le

plomb et qu'il n'y a pas à se préoccuper des dangers que peut offrir l'usage des tuyaux de plomb pour les branchements de distribution des eaux de la ville, dans les établissements publics et dans les habitations particulières.

Il y a lieu toutefois de recommander expressément aux concessionnaires, en cas d'interruption plus ou moins prolongée du service de leurs prises d'eau, de laisser écouler pendant quelque temps, sans les recueillir, les premières eaux après l'ouverture des robinets, particulièrement dans les conduites neuves, soit en plomb, soit même en plomb doublé d'étain.

La canalisation des eaux en fonte ou en fer étiré et en plomb doublé d'étain est à l'abri de toute suspicion; le fer et l'étain ne peuvent en aucune manière ni en aucune circonstance altérer la salubrité des eaux.

Les concessionnaires des eaux de la ville doivent être parfaitement libres, en se conformant aux conditions réglementaires d'épaisseur et de solidité des branchements, qui sont toujours à leur charge, de faire exécuter à leur volonté ces branchements en fer étiré ou en plomb doublé d'étain.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

Procédé pour préparer l'alcool amylique actif; par M. J. A. Le Bel.

M. Pasteur, en soumettant le sulfoamylate de baryte, fait avec l'alcool amylique du commerce, à une série de cristallisations successives et fractionnées, en a séparé deux sulfosels dont la décomposition fournit un alcool amylique inactif, bouillant à 29°, entièrement pur, dont la constitution est bien établie, et un alcool actif, ayant un pouvoir rotatoire de 20° environ pour une colonne de 50 centimètres. Ce dernier alcool a été moins bien étudié, à cause de la difficulté de sa préparation; il bout, d'après M. Pasteur, à 27 ou 28°; l'absence de caractères chimiques qui le distinguent de son isomère inactif l'a même fait considérer comme un état d'isomérie physique de ce dernier.

Il perd son pouvoir rotatoire quand on le distille à plusieurs reprises sur la potasse. Cependant M. Erlenmayer a constaté que le valérianate d'amyle, résidu de la préparation de l'acide valérianique, renferme l'alcool actif semblable à celui de M. Pasteur ; ce fait suffit pour prouver que certaines réactions chimiques des deux alcools ne sont pas les mêmes.

En cherchant un procédé pour préparer l'alcool actif, j'ai eu l'occasion d'étudier la cause de l'anomalie que présentent le chlorure d'amyle, légèrement lévogyre, l'iodure et le bromure du même radical, notablement dextrogyres. Comme il est difficile d'admettre que ces trois corps, composés d'un même nombre de molécules groupées de la même manière, aient des rotations en sens inverse, il y avait lieu de croire que cette différence provenait de la diversité des modes de préparation des trois éthers haloïdes.

En effet, les deux premiers éthers s'obtiennent par l'action du bromure ou de l'iodure de phosphore, tandis que le chlorure d'amyle est préparé le plus souvent par le procédé indiqué par M. Balard, procédé consistant à distiller avec de l'acide chlorhydrique, et à décanter la couche huileuse, qui est redistillée et lavée à l'acide chlorhydrique pour enlever l'alcool restant. J'avais observé que le chlorure d'amyle ainsi obtenu contient un peu d'alcool amylique ; car, si on le chauffe en vase clos avec des fragments de potasse, il y a formation d'un peu d'alcool potassé, lequel, réagissant sur le chlorure d'amyle, donne du chlorure de potassium et de l'éther amylique; en prenant des équivalents égaux de chlorure et l'alcool amylique, on peut même préparer l'éther amylique aussi facilement qu'avec l'iodure.

Pour purifier le chlorure amylique en se mettant à l'abri des erreurs pouvant résulter de la présence de l'alcool, on l'a chauffé à 110°, après l'avoir saturé avec de l'acide chlorhydrique gazeux; ensuite on a neutralisé et séché de nouveau; la rotation observée alors s'est trouvée nulle, au lieu d'être à gauche comme auparavant. Cette différence, très-faible du reste, 10 minutes environ pour 10 centimètres, était due à une élimination partielle de l'alcool amylique; pour en supprimer les dernières traces, on a employé successivement deux moyens :

1° Agiter avec l'acide sulfurique, qui, se combinant avec l'alcool, laisse surnager le chlorure d'amyle préexistant;

2° Traiter par le perchlorure de phosphore qui, outre le chlorure tout formé, fournit une nouvelle quantité d'un nouveau chlorure aux dépens de l'alcool amylique subsistant encore.

Le mélange de ces deux chlorures était plus actif que le chlorure primitif isolé par la première méthode; il s'ensuit que le chlorure obtenu aux dépens de l'alcool est lui-même plus actif, et il devait en être de même pour l'alcool amylique non attaqué primitivement et qui l'a fourni.

Le calcul des différences de rotation montre, en effet, qu'il faudrait supposer, dans le chlorure impur, 1/10 d'alcool ordinaire, pour que la transformation de celui-ci produisît le changement observé dans le pouvoir rotatoire; comme une pareille quantité d'alcool ne pouvait exister après des rectifications soigneusement faites, cet alcool et son chlorure devaient être plus actifs.

Il restait à isoler l'alcool non transformé et à mesurer directement son pouvoir rotatoire.

En employant l'acide chlorhydrique en dissolution pour éthérifier l'alcool amylique, il y a une perte notable de cet alcool, retenu en dissolution dans la couche d'acide affaibli sur laquelle surnage le chlorure à la fin de la réaction; on a donc employé exclusivement le gaz chlorhydrique, quoique la présence de l'eau n'empêche pas l'alcool inactif de s'éthérifier d'abord. La réaction avait lieu dans un appareil à reflux; de temps en temps, on distillait la portion volatile avant 120°, qui contenait du chlorure et de l'alcool amylique, de l'eau et un excès de gaz chlorhydrique. Ce dernier était, en majeure partie, éliminé par une seconde distillation; on saturait le restant d'acide par du carbonate de potasse en excès et l'on décantait la couche huileuse renfermant l'alcool et le chlorure amylique. Après dessiccation, on les séparait par fractionnement et l'alcool rentrait dans l'appareil. Quand il ne reste plus qu'une petite quantité d'alcool, il est avantageux de le saturer à froid d'acide chlorhydrique et d'accomplir la réaction en chauffant au bain-marie dans de grands matras scellés. L'emploi d'un grand

autoclave doublé de plomb permettrait probablement de terminer en quelques jours toute la série de ces opérations.

Dans ces expériences, on est parti d'un alcool du commerce qui, débarrassé de la majeure partie de ses impuretés, par distillation dans l'appareil à boules, tournait de — 1° 58'. Après avoir transformé en chlorure près de 9/10 de la masse primitive, on a eu un seul alcool, tournant de 4° 32' pour 10 centimètres. (Ces mesures, prises avec l'appareil de M. A. Cornu, se rapportent au rayon jaune du sodium.) Dans la dernière opération, la rotation avait encore augmenté de plus de 20 minutes; cela prouve que, quoique beaucoup d'alcool se transforme en chlorure, on peut obtenir un alcool notablement plus actif en continuant le même traitement. Le pouvoir rotatoire de l'alcool actif ainsi obtenu est de 20° 1/2 pour 50 centimètres, celui de M. Pasteur étant de 20° environ. Cette identité pourrait faire croire que le corps approchait de l'état de pureté; néanmoins il est douteux, *a priori*, que l'une ou l'autre méthode puisse produire une séparation complète; car l'eau mère dont M. Pasteur a extrait le sulfoamylate actif renfermait évidemment du sel inactif, et, dans le procédé actuel, les deux alcools se trouvant éthérifiés, il doit arriver qu'ils se combinent à l'acide chlorhydrique dans la proportion où ils sont mélangés.

Quant aux chlorures, les premiers obtenus tournaient à droite de 10 minutes, et les derniers de 1° 4'; on voit que l'alcool actif se transforme également en chlorure, et cela d'autant plus facilement qu'il se trouve en plus petite proportion. Le point d'ébullition de l'alcool actif paraît être de 127°; celui de son chlorure, d'environ 97°, notablement inférieur à celui du chlorure inactif. Comme généralement les éthers iodhydriques isomériques manifestent des différences plus marquées entre leurs points d'ébullition, on a transformé entièrement de l'alcool tournant de 4° 7' en iodure d'amyle. Ce liquide a commencé à bouillir à 142°; la moitié a passé avant 145°, et vers la fin le thermomètre marquait 149°, point d'ébullition de l'iodure inactif. Il suit de là que, malgré la coïncidence du pouvoir rotatoire de l'alcool obtenu avec celui obtenu par M. Pasteur, on doit considérer les liquides qui tournent de 4° par 10 centimètres comme des mélanges renfermant encore une certaine

proportion d'alcool actif. On peut, par la distillation, purifier encore l'iodure d'amyle actif, qui finit par passer entre 144 et 145°. La réaction observée alors est de 8°40′. Ce dérivé est le plus riche en produits actifs que l'on ait préparé jusqu'ici. Je me réserve de poursuivre l'étude de l'alcool actif et de ses dérivés, ainsi que l'action sur l'alcool brut de quelques autres acides qui paraissent également avoir le pouvoir d'opérer une séparation.

Recherches sur la composition des gaz qui se dégagent des fumerolles de la solfatare de Pouzzoles; par M. S. D. de Luca.

Sur une partie de la surface du vaste cratère de la solfatare de Pouzzoles, il se dégage des gaz et des vapeurs qui prennent le nom de fumerolles. M. de Luca s'est occupé, pendant plusieurs années, d'étudier la composition de ces gaz et vapeurs et a déduit de ses recherches les conclusions suivantes :

Les gaz et vapeurs qui s'échappent en abondance, sous une forte pression de la grande fumerolle connue sous le nom de *bouche de la solfatare de Pouzzoles*, se composent d'acide carbonique, d'hydrogène sulfuré, d'acide sulfureux et d'une grande proportion de vapeurs d'eau. On y trouve en outre des composés de fer et d'ammoniaque avec des traces de composés arsenicaux. On constate la présence de l'arsenic dans ces gaz et vapeurs jusqu'à une distance de 10 mètres du point d'émission et même plus loin, mais au delà de 50 mètres il est impossible d'y reconnaître la moindre trace d'arsenic.

M. le docteur A. Fronza, s'appuyant sur une observation remarquable de guérison, sous l'influence de l'air de la solfatare, d'un malade atteint de tuberculose pulmonaire très-grave, attribue à cette atmosphère une action salutaire sur cette redoutable affection.

A une profondeur d'environ 3 mètres de l'ouverture extérieure de la grande fumerolle, le gaz qui s'en échappe est complétement absorbable par une solution de potasse; il ne contient donc pas d'air atmosphérique contrairement aux opinions émises par divers expérimentateurs.

Les gaz des fumerolles secondaires et ceux des deux grottes chaudes contiennent toujours une forte proportion d'air dans laquelle l'oxygène est en défaut.

Les gaz et vapeurs dégagés des fumerolles secondaires ne dépassent pas la température de 97 degrés centigrades, tandis que l'atmosphère intérieure de la grande fumerolle possède une température suffisante pour faire subir à la mannite un commencement de fusion et peut encore à sa sortie produire la fusion du soufre.

Il se condense du soufre cristallisé sur les fumerolles secondaires et dans les grottes chaudes tandis qu'on ne le rencontre pas à l'intérieur ni même sur les parois extérieures de la grande fumerolle.

L'hydrogène sulfuré ne se rencontre qu'à faible dose dans les gaz des fumerolles, et lorsqu'on recueille les gaz mélangés d'air atmosphérique, on le trouve transformé en acide sulfureux.

Les émanations d'acide carbonique pur sont rares à la solfatare de Pouzzoles; mais dans les localités froides et plus rapprochées de la mer, à une certaine profondeur du sol il se dégage, le matin surtout, de fortes proportions de ce gaz.

Phylloxera vastatrix; par M. Laliman.

M. Dumas a signalé à l'attention de l'Académie des sciences une série d'études sur le *Phylloxera vastatrix*, communiquées par M. Laliman à la Société d'agriculture du département de la Gironde, et insérées dans les Annales de cette Société.

Déjà, au mois de juin 1871, une lettre de M. G. Basile annonce que le département de Vaucluse n'a pour ainsi dire plus de vignes, et qu'on ne peut plus avoir aucune confiance dans les remèdes. Une lettre de M. Planchon fait remarquer que le fléau sévit dans les départements de Vaucluse, des Bouches-du-Rhône, du Gers; dans l'Hérault, les points attaqués sont Lunel, Lousasque, Trindron et Colondres, etc. Depuis lors, le mal n'a fait que s'aggraver.

Il serait désirable que, sans attendre l'apparition de tous les caractères extérieurs de la maladie, on pût procéder à des sondages permettant de reconnaître l'insecte sur les racines; on sauverait ainsi les vignes voisines, en détruisant à temps celles qui paraissent à peu près saines alors qu'elles sont déjà attaquées : l'arrachage et la combustion des racines malades semblent le seul remède auquel on puisse avoir confiance, quant à présent.

Il serait indispensable, d'autre part, d'empêcher le transport et la vente des souches arrachées et couvertes de pucerons; ce transport, qui se pratiquait et qui se pratique peut-être encore dans la Gironde, peut constituer un mode très-dangereux de propagation de la maladie.

Enfin, il paraît bien démontré maintenant que le *Phylloxera* s'attaque particulièrement aux *racines des vignes françaises* et aux *feuilles des vignes américaines*. Il serait désirable qu'il fût procédé à la cueillette et à la destruction des feuilles de vignes américaines, dès qu'on y constate la présence des galles à *Phylloxera*. Votre commission du *Phylloxera* m'a chargé d'en exprimer le vœu. Bien que ces ravages soient moins grands, puisqu'ils ne compromettent pas l'existence de la plante, comme cela se produit quand l'insecte attaque les racines, ce n'en est pas moins un mode de propagation contre lequel on ne saurait trop se mettre en garde, d'autant plus que les doutes qui pouvaient rester sur l'identité du *Phylloxera* des feuilles des vignes américaines et des racines des vignes françaises paraissent aujourd'hui tout à fait levés.

Sur une nouvelle disposition de la pile hydro-électrique à sulfate de cuivre; par M. TROUVÉ.

M. Trouvé soumet à l'examen de l'Académie une pile dont l'action est de longue durée et qui peut être utilement employée pour les études physiologiques et même dans d'autres circonstances.

C'est une disposition nouvelle de la pile à sulfate de cuivre, à courant constant, imaginée en 1829 par M. Becquerel, et

dans laquelle les sels de cuivre et de zinc, qui sont en rapport avec les métaux de même nom, dans chaque couple, sont simplement maintenus par action capillaire dans des tampons de papier. Cette pile, de petites dimensions, est très-portative; elle a la même force électromotrice qu'une pile ordinaire à sulfate de cuivre, du même nombre de couples et peut fonctionner d'une manière continue pendant longtemps, lorsqu'elle est placée dans une boîte fermée pour éviter la dessiccation du papier. Quand l'eau s'évapore, la pile cesse de fonctionner et reste inactive, pour reprendre son action première lorsqu'elle est de nouveau rendue humide.

Sur la production artificielle de cristaux d'oxalate de chaux, semblables à ceux qui se forment dans les plantes; par M. Vesque.

On a étudié depuis longtemps la forme et la nature chimique des cristaux qu'on rencontre dans les plantes. Les travaux les plus récents montrent qu'ils consistent, dans la grande majorité des cas, en oxalate de chaux. Ce sel cristallise dans deux systèmes différents, suivant la quantité d'eau qu'il renferme : dans le système prismatique carré, avec 6 équivalents d'eau, et dans le système clinorhombique, avec 2 équivalents d'eau. Les cristaux du système carré sont relativement rares dans les végétaux; ils se forment dans la cristallisation lente.

Les cristaux du système clinorhombique offrent une variété infinie dans les plantes, et chose étrange, ces formes *sont constantes* pour la même espèce et la même partie du végétal. Ceux de la moelle et de l'écorce primaire sont souvent identiques, mais quelquefois différents; ceux du liber mou diffèrent presque toujours de ceux du tissu fondamental; ils revêtent généralement des formes caractéristiques propres tantôt à l'espèce, tantôt au genre, tantôt à la famille, tantôt à la classe.

Pensant que la nature chimique et physique du milieu dans lequel s'effectue la cristallisation peut exercer une influence

notable sur la forme cristalline produite, et que les choses peuvent se passer de la même manière dans la cellule végétale, j'ai entrepris d'éclairer cette question par des expériences.

M. Holzner, le seul qui, à ma connaissance, ait cherché à reproduire artificiellement les formes cristallines des plantes, a fait cristalliser l'oxalate de chaux de sa solution dans les acides chlorhydrique et azotique. J'ai renoncé à ce procédé, peu conforme à ce qui peut se passer dans la cellule végétale.

Voici les procédés que j'emploie :

1° Je fais arriver, dans un verre contenant le liquide-milieu, de l'oxalate de potasse et du chlorure de calcium, ou de l'acide oxalique et du sulfate de chaux, à l'aide de deux bandes de papier buvard.

2° Le milieu est mélangé avec l'un des deux réactifs, et j'y fais arriver l'autre par une bande de papier buvard.

3° Les deux réactifs sont contenus respectivement dans deux petits dialyseurs, qui plongent par leur partie inférieure dans le milieu.

Les résultats obtenus sont très-constants, de telle sorte que je puis produire à volonté la forme cristalline que je désire. Quelques-unes de ces formes sont identiques avec les formes qu'on observe dans les végétaux; d'autres, au contraire, ne s'y rencontrent jamais : telles sont les dendrites, qui se produisent toutes les fois que l'un des deux réactifs est en excès à moins que la liqueur ne soit très-acide (acide oxalique, citrique, tannique).

Les petits octaèdres plats (enveloppes de lettres) et des étoiles à quatre branches, diversement conformées, se produisent, dans beaucoup de circonstances, en mélange avec d'autres formes, et sont parfois difficiles à éviter : dans les végétaux, ils ne sont presque jamais seuls.

Les gros cristaux simples, tantôt régulièrement prismatiques, obliques, rhomboïdaux, simulant des rhomboèdres, tantôt irréguliers, ressemblant à des cailloux à arêtes vives, se produisent dans les milieux acides (acide oxalique, tannique); ils sont mélangés avec une autre forme maclée, simulant souvent un prisme hexagonal, très-compliquée, très-constante.

Dans le glucose et la dextrine, on obtient des aiguilles qui ressemblent de tout point aux raphides.

Les cristaux en forme de sablier, qu'on a rencontrés quelquefois dans l'urine, se produisent sur les parois du verre contenant de l'eau légèrement albumineuse.

Sur un papier réactif de l'urée; par M. Musculus.

La rapide transformation de l'urée en carbonate d'ammoniaque est due, comme on sait, à l'action d'un ferment particulier qui prend naissance dans l'urine en putréfaction. D'après MM. Pasteur et van Tieghem, ce ferment serait constitué par une torulacée, que l'on trouve surtout au fond du vase à l'état de petits globules sphériques, de $0^{mm},0015$ de diamètre, sans granulations ni paroi reconnaissables, et qui paraissent s'accroître par bourgeonnement.

J'ai essayé de recueillir ces globules et de les sécher à une douce chaleur, dans l'espoir de les conserver dans cet état et de les faire revivre en les mettant au contact de l'eau. L'expérience a parfaitement réussi.

De l'urine, arrivée en pleine fermentation alcaline, est jetée sur un filtre. Le liquide passe d'abord rapidement, mais bientôt les globules de ferment entrent dans les pores du papier et les obstruent. La filtration se ralentit notablement, sans cependant cesser tout à fait. On lave le filtre à l'eau distillée, jusqu'à disparition complète de réaction alcaline; puis on le sèche à une température de 35 à 40°.

Le papier ainsi obtenu constitue un réactif très-sensible de l'urée. Il suffit, en effet, de le tremper dans une solution même très-étendue de ce corps pour que, au bout de dix à quinze minutes, la liqueur se charge de carbonate d'ammoniaque, dont la présence est facile à constater.

Je ne connais pas encore la durée de conservation de ce papier, mais, après un mois, il n'avait encore rien perdu de son activité. A l'examen microscopique, on y trouva de nombreux globules, ainsi que des monades semblables à des points

qui se mettent en mouvement dès qu'ils arrivent au contact de l'eau.

La manière la plus commode de se servir de ce papier consiste à le colorer avec du curcuma. On le sèche de nouveau et on le conserve dans un flacon bouché à l'abri de l'humidité. Si l'on en trempe un morceau dans une solution d'urée au millième ou au dix-millième, on voit apparaître, après quelques minutes, des taches brunes qui s'étendent de plus en plus, et finissent par produire une coloration d'un brun foncé, tranchant nettement sur la couleur jaune claire d'un papier au curcuma ordinaire, que l'on aura placé dans la même solution.

Quand on veut rechercher l'urée dans un liquide, il faut d'abord le neutraliser. S'il renferme des carbonates alcalins, on devra ajouter suffisamment d'acide pour décomposer les bicarbonates qui le forment. Ces sels pourraient induire en erreur : ils ne colorent pas le papier de curcuma en brun au moment même; mais, au bout de très-peu de temps, surtout à l'air, la teinte brune se manifeste.

Les sels alcalins neutres n'entravent nullement l'action du ferment; ils paraissent, au contraire, l'activer. L'acide phénique n'a pas plus d'action. La fermentation marche tout aussi bien dans un liquide sursaturé d'acide phénique que s'il n'y en avait point.

L'analyse quantitative de l'urée peut se faire également avec ce papier. Pour cela, on introduit la solution dans un flacon, avec du papier bien imprégné de ferment et un peu de teinture de tournesol; on y ajoute de l'acide sulfurique étendu, de manière à produire la teinte rouge pelure d'oignon; on bouche le flacon et on l'abandonne à une température de 25 à 30° pendant cinq à six heures. Ce temps est, ordinairement, suffisant pour achever la fermentation. On dose alors l'ammoniaque formée, avec une liqueur acide titrée; on ajoute de l'acide jusqu'à ce qu'on ait ramené la teinte rouge primitive. Quelquefois la couleur bleue du tournesol reparaît au bout de quelque temps : cela arrive quand le papier employé n'était pas assez riche en ferment; l'opération n'est pas perdue pour cela, car il suffit de

remettre la solution titrée, jusqu'à ce que la teinte ne change plus.

Le meilleur papier est celui qu'on obtient en filtrant le dépôt blanc de l'urine. Après la dessiccation on enlève facilement la majeure partie des sels insolubles (urates, phosphates, etc.) qui se trouvent sur le filtre. Leur présence, du reste, ne gêne pas l'opération.

Les matières albuminoïdes ne sont pas altérées par le ferment : au moins ne produisent-elles pas de réaction alcaline, dans le court espace de temps où l'urée est transformée en carbonate d'ammoniaque. L'acide urique n'est pas attaqué non plus, puisqu'on le retrouve à l'état d'urate d'ammoniaque et d'urate de soude dans l'urine putréfiée. Il en est de même, probablement, d'autres corps à constitution analogue, comme la xanthine, la sarcine, etc. L'étude de l'action du ferment sur les différentes substances qui peuvent se trouver mêlées à l'urée dans les liquides de l'économie animale fera l'objet d'une communication ultérieure.

La recherche et le dosage de très-petites quantités d'urée dans les eaux de puits que l'on soupçonne être infectées par des infiltrations de fosses d'aisances se font aisément avec ce papier. Si l'on n'obtient pas de réaction avec l'eau telle qu'elle, on en évapore un ou plusieurs litres à un petit volume. L'urée n'éprouve qu'une altération insignifiante par cette opération. On opère alors comme il a été dit ci-dessus.

Synthèse de l'oxalyl-urée (acide parabanique); par M. Grimaux.—L'oxalate acide d'urée, moins les éléments d'une molécule d'eau, donne de l'acide oxalurique :

$$\underset{\text{Oxalate acide d'urée.}}{C^2O^4H^2,\ COAz^2H^4} - \underset{\text{Eau.}}{H^2O} = \underset{\text{Acide oxalurique.}}{C^3O^4Az^2H^4.}$$

Si l'on élimine de ce sel deux molécules d'eau, on obtient l'acide parabanique :

$$\underset{\text{Oxalate acide d'urée.}}{C^2O^4H^2,\ COAz^2H^4} - \underset{\text{Eau.}}{2H^2O} = \underset{\text{Acide parabanique.}}{C^3O^3Az^2H^2.}$$

M. Grimaux a réalisé la synthèse de ce dernier acide qu'il désigne sous le nom d'*oxalyl-urée*, en traitant dans un ballon l'acide oxalurique bien désseché par trois fois son poids d'oxychlorure de phosphore et en chauffant au bain d'huile, à une température de 200°. Après l'expulsion de l'oxychlorure, on continue à chauffer jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide chlorhydrique. On trouve alors dans le ballon une masse blanche, agglomérée, facilement soluble dans l'eau froide, tandis que l'acide oxalurique y est presque entièrement insoluble. La solution est filtrée, puis évaporée au bain-marie. Les cristaux sont comprimés entre des doubles de papier buvard et redissous dans l'alcool bouillant; on évapore ensuite à siccité la solution alcoolique, et l'on purifie les cristaux par une ou deux cristallisations dans l'eau bouillante.

Ce corps présente tous les caractères de l'acide parabanique (oxalyl-urée); il est soluble dans l'eau et dans l'alcool, cristallise en lames brillantes, allongées, d'une saveur acide, et ne s'altère pas à la température de 200°. Plus fortement chauffé, il se détruit en donnant un sublimé blanc, des vapeurs piquantes d'acide cyanique, et laisse un résidu de charbon. Sa solution donne avec l'azotate d'argent un précipité blanc et avec la potasse, à chaud, elle dégage de l'ammoniaque. A l'ébullition, elle chasse l'acide carbonique du carbonate de chaux.

Ces caractères et les chiffres donnés par l'analyse ne laissent aucun doute sur l'identité de ce corps avec l'acide parabanique (oxalyl-urée).

M. Grimaux propose de remplacer le nom d'*acide parabanique* qui voulait rappeler que ce n'est pas un véritable acide, par le nom d'*oxalyl-urée* qui indique sa constitution et son origine. Ce dernier nom semble plus rationnel.

Note sur les Phylloxeras hibernants; par M. Cornu. — L'auteur a observé que ces insectes peuvent émigrer à de courtes distances au moins, d'un point à un autre pendant l'hiver. Il en résulte qu'ils doivent fuir les zones occupées par les solutions toxiques et se réfugier sur les points où le poison

ne pourra pas les suivre. Ces points sont pour eux des lieux d'asile d'où ils se répandent de nouveau sur la vigne, incomplétement débarrassée de ses parasites, dès que l'effet du toxique sera affaibli et quand il aura été entraîné au loin dans le sol. Il convient d'ajouter que les Phylloxeras, comme la plupart des insectes, ne sont pas mouillés très-aisément par l'eau ou les solutions aqueuses. Si le liquide émet des vapeurs toxiques, le Phylloxera ne pourra dans sa retraite échapper à leur action.

Il résulte des faits recueillis par M. Cornu :

1° Que le réveil du Phylloxera ne paraît pas lié à celui de la végétation, puisque le changement d'état de l'insecte est déterminé par la chaleur seule, sur des fragments de racines isolées et détachées de la plante mère. Il serait préférable, pour attaquer le Phylloxera, de choisir la période pendant laquelle, l'insecte se réveillant et devenant plus attaquable, la vigne demeure encore insensible aux insecticides : c'est cette période qu'il faudrait préciser. Cela est délicat, mais semble possible.

Quant à l'intervalle entre l'apparition des premiers insectes jaunes et des premiers œufs, il a été de six jours environ dans les expériences de M. Cornu.

2° Dans les sols peu profonds et facilement échauffés dans toute leur masse par les radiations calorifiques, le Phylloxera se réveillera plutôt que dans les autres.

3° Dans les pays chauds ou dans les terrains peu profonds et facilement échauffés, le Phylloxera hibernant plus tard, se réveillant plus tôt, favorisé pendant l'été, par une température plus élevée, multiplie ses générations et doit produire un effet plus considérable que dans les pays froids.

Effets frigorifiques produits par la capillarité, jointe à l'évaporation ; par M. Decharme. — Si l'on projette le jet d'un pulvérisateur contenant du sulfure de carbone sur un papier spongieux, on y détermine un cercle d'arborescences et un abaissement de température qui va de + 10 à — 22°. Sur une lame de verre, les arborescences que l'on obtient de cette manière se conservent assez longtemps pour qu'on puisse facilement les observer au microscope.

Lorsqu'on remplace le papier par du charbon de bois ordinaire, on entend des craquements très-forts analogues à ceux qui se produisent quand on l'allume sur un réchaud; c'est l'effet du refroidissement subit qui détermine des contractions.

Les liquides capables de produire, comme le sulfure de carbone, le phénomène des arborescences sur les papiers spongieux sont, jusqu'à présent, le *chloroforme*, l'*éther sulfurique rectifié*, l'*éther bromhydrique* et probablement plusieurs autres jouissant de la même propriété frigorifique que les précédents.

La nature des arborescences glacées paraît être entièrement aqueuse.

Sur la quantité d'ammoniaque contenue dans l'air atmosphérique à différentes altitudes; par M. TRUCHOT. — Les résultats obtenus par MM. Gräger, Kemp, Frésénius, Is. Pierre et Ville montrent que la proportion d'ammoniaque contenue dans l'air est variable; en effet, ils ont trouvé, par mètre cube, de $0^{mr},17$ à $5^{mr},02$.

Le but des recherches de l'auteur étant de déterminer la variation de la quantité d'ammoniaque avec l'altitude, il a opéré, comme il l'avait fait pour l'acide carbonique, à Clermont-Ferrand, à 395 mètres au-dessus du niveau de la mer, au sommet du Puy-de-Dôme, à 1,446 mètres, et au sommet du pic de Sancy, à 1,884 mètres. Il a employé un procédé qui permît d'expérimenter sur une grande quantité d'air, plusieurs mètres cubes, par exemple, tout en ne consacrant à l'expérience qu'un temps très-court. Il a fait construire un aspirateur formé d'une espèce de compteur à gaz, dont les hélices sont mues par un ressort, au lieu de tourner par la pression du gaz.

On a acidulé au millième par l'acide sulfurique l'eau que contient l'aspirateur lui-même, et c'est ce liquide qui retient l'ammoniaque. On s'est assuré, par l'examen de l'eau du compteur, également acidulée, que l'ammoniaque atmosphérique était complétement absorbée dans l'aspirateur. L'eau employée était de l'eau distillée dans laquelle on avait dosé préalablement l'ammoniaque. On a déterminé l'ammoniaque

contenue dans le liquide de l'aspirateur par la méthode si précise et si commode de M. Boussingault.

L'auteur a trouvé en opérant ainsi, à Clermont-Ferrand, de $0^{mg},93$ à $2^{mg},79$ d'ammoniaque par mètre cube d'air, suivant la saison et l'état du ciel, au sommet du Puy-de-Dôme, $3^{mg},18$, au sommet du pic de Sancy, $5^{mg},55$.

Ainsi la quantité d'ammoniaque va en augmentant à mesure qu'on s'élève dans l'atmosphère, tandis que la proportion d'acide carbonique diminue comme on l'a vu précédemment (1).

Du pouvoir rotatoire de la mannite; par M. Vignon. — M. Loir a observé le premier que les solutions aqueuses de la nitromannite exercent une action sur la lumière polarisée, bien que la mannite soit classée parmi les corps inactifs. On a reconnu depuis, que tous les dérivés de la mannite dévient le plan de polarisation.

M. Vignon est parvenu à mettre en évidence le pouvoir rotatoire de la mannite en ajoutant à une solution saturée de cette substance de l'acide borique, ou mieux encore du borax. On sait en effet, d'après les expériences de Biot et de M. Pasteur, que l'acide borique a la singulière propriété d'augmenter le pouvoir rotatoire de l'acide tartrique et de l'acide malique.

L'auteur a fait dissoudre dans l'eau de la mannite et de l'acide borique en excès par rapport au dissolvant; après l'avoir filtrée, il l'a examinée à l'appareil Soleil, et il a trouvé que la déviation était de cinq divisions à droite. Il avait constaté préalablement que ces deux corps, mis séparément en solutions saturées dans l'eau, ne déviaient point le plan de polarisation. Lorsqu'on ajoute à la solution de mannite et d'acide borique des cristaux de carbonate de soude, ce sel se dissout avec effervescence, et la déviation vers la droite, qui était primitivement de cinq divisions, devient égale à vingt et une divisions dans le même sens. Le borate de soude a donc la propriété

(1) *Journ. de pharm. et de chim.*, t. XIX, p. 84.

d'augmenter le pouvoir rotatoire de la mannite d'une quantité plus considérable que l'acide borique.

M. Bichat est arrivé aux mêmes conclusions que M. Vignon par des épreuves plus décisives encore. Il a reconnu, en effet, que la mannite en solution aqueuse manifeste le pouvoir rotatoire dans un tube de 4 mètres de longueur. La mannite n'est donc pas, comme on avait été porté à le penser, un corps inactif qui donne des combinaisons actives.

Recherches sur l'hydrure d'arsenic; par M. Engel. — Le dépôt qui se forme lorsqu'on traite l'arséniure de zinc par l'acide chlorhydrique est-il formé d'hydrure d'arsenic? Soubeiran démontra, en 1830, que le corps ainsi obtenu ne renferme pas d'hydrogène. Wiederhold, au contraire, prétend qu'on obtient de l'hydrure d'arsenic en traitant par l'acide chlorhydrique un alliage de 1 partie d'arsenic et de 5 parties de zinc, au lieu de 3 parties de zinc, comme l'avait fait Soubeiran.

Wiederhold fit l'analyse du produit qu'il avait obtenu dans un appareil particulier et lui assigna la formule As^2H, mais son procédé d'analyse semble défectueux. M. Engel a essayé de dédoubler par la chaleur, en hydrogène et en arsenic, le corps en question; il a placé environ 2 grammes de ce corps dans une petite nacelle en verre qu'il introduisait dans un tube à analyse organique. Ce tube communiquait par l'une de ses extrémités avec une source d'acide carbonique desséché; l'autre extrémité était fermée par un bouchon traversé par un tube à dégagement propre à recueillir les gaz. Après avoir balayé tout l'air, on chauffa le tube jusqu'au rouge. Le gaz recueilli ne fut pas complétement absorbé par la potasse, mais la partie non absorbée n'était pas de l'hydrogène; c'était un mélange d'oxygène et d'azote. 3 grammes de matière n'ont fourni que quelques centimètres cubes de ce gaz.

M. Engel conclut donc de ses expériences que la dissolution de l'arséniure de zinc dans l'acide chlorhydrique ne donne pas naissance à de l'hydrure d'arsenic, contrairement à ce que disent la plupart des auteurs. Ses conclusions sont celles de

Soubeiran, dans un travail antérieur à celui de Wiederhold. Tout récemment M. Janowski était arrivé aux mêmes résultats.

Sur la découverte d'un gisement de bismuth en France; par M. Carnot. — On sait que le bismuth est l'un des métaux les plus rares parmi ceux qui sont utilisés. Jusqu'à présent ses minerais n'avaient été rencontrés qu'en Saxe et dans l'Amérique du Sud. Leur existence sur le sol français vient d'être signalée par M. Carnot.

Le gîte est situé près de Meymac (Corrèze) au sud, et sur l'une des ramifications de la chaîne granitique qui sépare les bassins de la Vienne et de la Creuse de celui de la Dordogne. Le sol quartzeux qui renferme les minerais apparaît au travers d'une roche granitoïde à grain fin, à mica blanc, devenant par places, verdâtre et onctueuse au toucher.

Le bismuth a été trouvé sous différents états chimiques, notamment sous celui de métal *natif*, de *bismuth sulfuré* et de *bismuth oxydé* ou *hydrocarbonaté*. Ces minerais sont accompagnés d'autres espèces minérales. — L'oxyde ou hydrocarbonate de bismuth est le seul qui ait été trouvé en quantité un peu considérable dans les travaux exécutés jusqu'à présent, à peu de distance de la surface du sol. L'analyse a fait reconnaître dans ce minerai la présence d'une faible quantité d'arsenic, d'antimoine, de plomb, de fer et de chaux.

Voici la méthode employée par l'auteur pour l'extraction du bismuth. On attaque par l'acide chlorhydrique le minerai réduit en sable très-grossier, et l'on favorise l'action de l'acide avec une spatule de bois, en chauffant très-doucement dans des vases de terre; on répète deux fois cette opération, et, lorsque le résidu est épuisé, l'on filtre la liqueur et on y introduit des barreaux de fer qui précipitent la totalité du bismuth sous la forme d'une poudre noire et pesante. On le sépare de la solution, on le lave avec de l'eau pure, et on le sèche dans une étuve. La poudre sèche est ensuite tassée dans un creuset de plombagine qu'on achève de remplir avec du charbon grossièrement pilé; on chauffe sans dépasser le rouge, et le bis-

muth fondu est alors coulé dans un moule, où il se prend en lingots, qu'on livre au commerce.

Le bismuth, ainsi obtenu, retient une très-faible quantité de plomb, d'arsenic et d'antimoine qu'on sépare par les procédés ordinaires, lorsqu'il doit être employé à la préparation du sous-nitrate de bismuth.

Des conditions dans lesquelles le plomb est attaqué par l'eau; par M. Bobierre. — M. Bobierre a fait de nouvelles expériences sur l'altération du plomb par l'eau. Voici les résultats qu'il a obtenus : deux tuyaux de plomb furent mis en contact avec de l'eau distillée, dans laquelle il introduisait une solution saturée de sulfate de chaux à la dose de 15 centimètres cubes par litre. L'un des tuyaux était complétement immergé; l'autre, disposé horizontalement, n'était plongé dans l'eau que jusqu'à la moitié de sa section. En même temps et comparativement, il disposait, dans un plat de porcelaine, un amas conique de plomb en petits fragments cristallins, et il ajoutait de l'eau séléniteuse jusqu'à moitié de la hauteur du métal. Au bout de huit jours, l'acide sulfhydrique fournissait une coloration brune, appréciable dans l'eau mise en contact avec le plomb divisé, une très-faible nuance jaunâtre avec l'eau du tuyau en partie immergé, et des traces presque insensibles de sulfure avec le tuyau entièrement immergé. L'influence de l'oxygène était donc manifeste.

L'auteur a fait la même expérience avec de l'eau récemment distillée, ne renfermant pas trace de calcaire, et il ne remarqua pas d'altération très-marquée pour le tuyau complétement baigné dans l'eau. L'altération était prononcée, au contraire, lorsque le tuyau était à moitié dans l'air et à moitié dans l'eau; enfin l'altération était intense pour le plomb divisé, mouillé et aéré. La préservation du plomb par les sels calcaires n'est donc pas absolue lorsque le métal est au contact de l'eau et de l'air atmosphérique.

M. Belgrand reconnaît que le plomb divisé est facilement attaqué par l'eau lorsqu'il est exposé à l'air, mais il n'en est plus ainsi, suivant lui, lorsque le plomb forme de grandes surfaces, exposées, comme les réservoirs, à l'action de l'air et de

l'eau. Il ajoute qu'à Londres, comme à Paris, les *conduites publiques sont en fonte* et les *branchements particuliers en plomb ;* en outre, à Londres, chaque abonné reçoit l'eau dans un *réservoir doublé de plomb*, ce qui n'a pas lieu à Paris. Le développement des branchements en plomb est incomparablement plus grand à Londres qu'à Paris. De plus, 500,000 réservoirs se remplissent en *vingt minutes, se vident nécessairement pendant le reste de la journée*, et cependant jamais la présence du plomb, dit M. Belgrand, n'a été constatée dans les eaux publiques de cette ville. Ce savant ingénieur a voulu dire sans doute qu'on n'y a jamais constaté d'accidents. P.

ACADÉMIE DE MÉDECINE

Pulvérisation des eaux minérales.

Dans son rapport général sur les eaux minérales lu tout récemment à l'Académie de médecine, M. Bourdon a insisté particulièrement sur les salles d'inhalation, les installations faites dans différentes stations thermales, les procédés employés pour la pulvérisation des eaux, et enfin sur les succès obtenus dans les maladies de l'arrière-gorge par ce dernier moyen.

M. Jules Guérin s'est élevé contre cette dernière conclusion, prétendant que jusqu'ici l'Académie de médecine n'avait pas été mise en demeure de se prononcer sur les effets physiologiques des liquides pulvérisés. Il a contesté d'ailleurs, ainsi que MM. Pidoux et Durand-Fardel, les résultats pratiques annoncés par M. Sales-Girons et d'autres médecins.

MM. Bourdon, Demarquay, Gubler et Poggiale ont fait observer que la question de la pulvérisation a déjà été traitée, et que M. Poggiale a présenté à l'Académie, en 1862, un long rapport sur diverses communications relatives à la pulvérisation des eaux minérales. Il a examiné successivement dans ce travail si les liquides pulvérisés pénètrent dans les voies respiratoires, s'ils éprouvent un refroidissement en sortant des appareils pulvérisateurs, si les eaux sulfureuses sont modifiées dans leur composition, et si dans l'état actuel de nos connaissances, on peut

préciser les effets thérapeutiques de l'inhalation des liquides pulvérisés.

En ce qui concerne la première question, diverses expériences faites sur les animaux et sur une femme qui avait une fistule trachéale, ont démontré d'une manière frappante que les liquides pulvérisés pénètrent dans les voies respiratoires. En effet, on a dissous dans l'eau que l'on se proposait de pulvériser du perchlorure de fer et, après l'inhalation, on ajoutait une solution de cyanure jaune de potassium et de fer dans les organes de la respiration des animaux sur lesquels on avait opéré; il se formait ainsi du bleu de Prusse. D'un autre côté, MM. Demarquay et Poggiale, pour donner plus de force aux expériences faites sur les animaux, ont projeté dans la bouche de la femme dont il vient d'être question, une faible solution pulvérisée d'acide tannique, après avoir fermé avec soin l'orifice de la fistule; un papier réactif imprégné de perchlorure de fer ayant été introduit par l'ouverture trachéale, une coloration noire ne tarda pas à se produire.

Cependant M. Colin a prétendu que les liquides pulvérisés ne pénètrent pas dans la trachée et les bronches, mais MM. Gubler et Poggiale ont réclamé énergiquement contre une pareille affirmation. Ce n'est pas par des hypothèses, ont-ils ajouté, que l'on peut combattre de nombreuses expérienees faites avec soin sur l'homme et sur les animaux par plusienrs expérimentateurs. M. Giraldès a rappelé les expériences de Gratiolet, qui avait également reconnu la pénétration des liquides pulvérisés dans les premières divisions bronchiques. On ne peut donc conserver aucun doute sur ce point.

M. Poggiale a déterminé, avec les appareils de MM. Sales-Girons, Mathieu et Charrière, le refroidissement qu'éprouve l'eau pulvérisée en sortant de ces appareils. Il résulte de ces expériences que les eaux minérales peuvent éprouver un refroidissement considérable par la pulvérisation, mais il n'existe pas pour cela de loi générale. Dans ce genre d'expériences, il faut tenir compte de la température du liquide introduit dans l'appareil pulvérisateur, de la distance à laquelle on place le thermomètre et de la température de l'air ambiant. Il faut donc indiquer les conditions dans lesquelles on opère. Il im-

porte d'ajouter que, lorsqu'on plonge la boule d'un thermomètre dans un mélange d'air et d'eau pulvérisés, on n'a pas exactement la température de celle-ci.

Pour éviter le refroidissement dans les salles de respiration, il faut donc que l'air soit constamment saturé de vapeur d'eau et que sa températnre soit un peu plus élevée que celle de l'eau que l'on veut pulvériser.

Les essais exécutés par M. Poggiale, relativement à l'altération des eaux sulfureuses pulvérisées, ont démontré :

1° Que la solution d'acide sulfhydrique perd par la pulvérisation une proportion notable de ce gaz, même quand elle est peu concentrée; mais cette perte qui, pour l'eau d'Enghien, est de 60 p. 100, est due, en partie, au dégagement de l'acide sulfhydrique dans l'air ambiant;

2° Que les eaux qui renferment du sulfure de sodium, comme celles des Pyrénées, n'éprouvent qu'une légère altération par la pulvérisation. La perte a été, pour les Eaux Bonnes, de 0,0008 sur 0,087 de sulfure de sodium; pour l'eau de Baréges, de 0,0002 sur 0,0121, et pour l'eau de Cauterets, de 0,0002 sur 0,0100. P.

REVUE PHARMACEUTIQUE.

Sur l'emploi de l'acide métatartrique dans la préparation des limonades magnésiennes; par M. Léger, pharmacien. — M. Léger propose de substituer, dans les limonades magnésiennes, à l'acide citrique dont le prix est aujourd'hui très-élevé, un autre acide qui, en se combinant avec la magnésie, donne un produit dont l'action physiologique soit la même et dont la valeur commerciale soit beaucoup moindre. Il pense que l'*acide tartrique modifié* par le procédé qu'il indique remplit ce but.

On sait que l'acide tartrique ordinaire, en se combinant avec la magnésie, donne une solution qui, d'abord limpide, ne tarde pas à se troubler et à abandonner la plus grande partie

du sel formé. L'acide tartrique modifié ou l'acide métatartrique possède de tout autres propriétés.

Lorsqu'on chauffe l'acide tartrique à 170°, il ne tarde pas à entrer en fusion et à se transformer en un autre acide, l'*acide métatartrique* qui, dissous dans l'eau, n'est plus susceptible de cristalliser. Cet acide forme avec la magnésie un sel très-soluble, sans aucune saveur ; son action purgative, selon M. Léger, est plus énergique et plus constante que celle du citrate. Voici comment M. Léger conseille d'opérer pour obtenir l'acide métatartrique. Dans une capsule de porcelaine, ou même encore dans une bassine d'argent, on introduit une petite quantité d'acide tartrique que l'on chauffe sur un feu très-doux jusqu'à fusion en ayant soin d'agiter de temps en temps ; on ajoute alors successivement et par petite portion de nouvelles quantités d'acide en morceaux, de manière à ne pas trop refroidir la masse, qui pourrait se solidifier et brûler ; on s'arrête lorsque la bassine est remplie aux deux tiers, et l'on continue à chauffer à la même température jusqu'à ce que la masse, qui est alors pâteuse et boursouflée, soit complétement liquide ; il ne se dégage plus que de grosses bulles qui viennent crever à la surface ; l'acide, qui a pris à ce moment une couleur légèrement ambrée, est complétement modifié. On retire la bassine du feu et on laisse refroidir la matière jusqu'à ce qu'on puisse la malaxer entre les doigts sans qu'elle y adhère ; on en forme alors des galettes que l'on introduit, aussitôt refroidies, dans des flacons bien bouchés, car ce produit est hygrométrique.

Pour préparer la limonade magnésienne purgative, on verse sur le mélange d'acide et de carbonate de magnésie les trois quarts de la quantité d'*eau froide* qui doit entrer dans sa composition ; la réaction est très-vive ; en moins de dix minutes, la solution est complète. Il faut bien se garder de chauffer, car l'acide tartrique modifié, mis en contact avec l'eau à la température de l'ébullition, repasse brusquement à l'état d'acide tartrique ordinaire, et le tartrate de magnésie se précipite.

Le tableau suivant indique la quantité respective d'acide tartrique modifié et de carbonate de magnésie qu'il faut employer pour obtenir les limonades aux doses les plus usitées :

Limonade à..... grammes.	20	30	40	50	60	70
Acide tartrique modifié..	13	20	27	33	40	47
Carbonate de magnésie....	7	10	13	17	20	23

M. Léger assure que lorsque l'acide tartrique a été complétement modifié les limonades se conservent pendant plusieurs semaines sans aucune altération. L'action purgative du tartrate de magnésie est beaucoup plus certaine que celle du citrate; elle est à peu près égale à celle du sulfate.

OBSERVATIONS. Les expériences de M. Léger sont, sans aucun doute, très-intéressantes. Les pharmaciens ne peuvent cependant, dans les limonades magnésiennes, substituer l'acide tartrique modifié à l'acide citrique, à moins que le médecin ne demande d'une manière formelle que dans ces préparations le citrate de magnésie soit remplacé par le tartrate de la même base, car il résulte, comme on vient de le voir, des observations mêmes de M. Léger, que le tartrate de magnésie est beaucoup plus actif que le citrate, et qu'il se rapproche, sous ce rapport, plutôt du sulfate de magnésie.

Sur la préparation de l'or en poudre; par M. WEISSKOPF. — On transforme environ 3gr,50 d'or en chlorure neutre qu'on dissout dans 750cc d'eau. On fait d'autre part une solution de 12 grammes de soude caustique dans 200cc d'eau et 0gr,50 de sucre de fécule ou de sucre de lait dans 6 centimètres cubes d'eau, à laquelle on ajoute ensuite son volume d'alcool et son volume d'aldéhyde. On mélange le tout à l'abri de la lumière, on agite et on laisse déposer; après un quart d'heure, tout l'or s'est déposé sous la forme d'une poudre noire, extrêmement divisée. On décante, on lave l'or à l'eau, puis on le sèche à une douce chaleur. (*Union pharm.*)

Sur le bleu de Prusse soluble; par M. SERGENT, interne en pharmacie. — Lorsqu'on précipite la solution d'un persel de fer par un excès de ferrocyanure de potassium, on obtient un précipité bleu qui se dépose lentement. Si l'on sépare par le filtre le liquide bleu verdâtre surnageant et qu'on lave le précipité à l'eau distillée, on finit par dissoudre complétement

ce précipité lorsque l'excès de ferrocyanure de potassium a disparu. La solution est d'un bleu magnifique et n'abandonne par la suite aucun dépôt.

Ce procédé exige un temps fort long; aussi M. Sergent a-t-il réalisé un progrès très-important en donnant une formule qui permet d'obtenir rapidement le bleu de Prusse soluble.

Cette préparation est basée sur l'emploi d'une solution de ferrocyanure de potassium *titrée* que l'on traite par une solution de persel de fer contenant une quantité de fer *atomiquement égale* à celle qui existe dans le ferrocyanure employé.

La réaction peut être représentée par cette équation :

$$Cy^6Fe^2K^4 + Fe^2Cl^3 = (Cy^6Fe^2)Fe^2K + 3KCl.$$

On peut encore employer le ferrocyanure de potassium et un protoxyde de fer dans les mêmes conditions.

La réaction est alors exprimée par l'équation suivante :

$$Cy^6Fe^2K^3 + 2FeO,SO^3 = 2KO,SO^3 + (Cy^6Fe^2)Fe^2K.$$

M. Sergent a observé que, dans ces dernières conditions, le bleu obtenu n'est malheureusement pas soluble en toutes proportions. Il suppose que cette différence est due sans doute à la présence d'un sel étranger, chlorure ou sulfate de potassium provenant de la réaction et qui reste forcément au sein de la solution. La quantité indiquée ci-dessous permettra d'obtenir la solution au maximum de concentration :

	gr.
Prussiate rouge de fer.	10,50
Sulfate de protoxyde de fer.	9,00
Eau distillée.	1000,00

On fait dissoudre séparément les deux sels dans la quantité d'eau indiquée, et l'on verse en agitant la solution de sulfate de fer dans celle de prussiate rouge.

On peut encore employer la solution suivante :

1° Prussiate jaune.	10 grammes.
Eau distillée.	Q. S. pour 100cc de solution.
2° Solution officinale de perchlorure de fer titré à 0,995 de fer par gramme.	14 grammes.
Eau distillée.	Q. S. pour 100cc de solution.

On prend des quantités égales des solutions A et B, et on les mélange dans la quantité d'eau nécessaire.

Les doses indiquées (10 grammes ferrocyanure et 14 grammes de perchlorure) sont pour un litre.

La formule (Cy^6Fe^2) Fe^2K, par laquelle on représente d'ordinaire le bleu soluble, ne serait pas exacte d'après les analyses de M. Sergent qui ont prouvé que ce corps ne donne qu'une quantité de potassium bien inférieure à celle indiquée par la théorie.

Le bleu de Prusse soluble se prête très-bien aux injections histologiques. L'expérience en a été souvent faite, et particulièrement au laboratoire de clinique de la Charité.

(*Journ. des con. méd.*)

Sur l'origine des baumes de Tolu et du Pérou; par M. Baillon. — La plante qui donne le baume de Tolu, et qu'on désigne depuis longtemps sous le nom de *Myroxylon toluiferum*, avait été nommée par Linné, dans sa *Materia medica*, *Toluifera balsamum*; et ce nom doit lui être rendu. Linné fils a cru que le baume du Pérou était produit par une autre légumineuse du même genre qu'il avait reçue de Mutis, et qu'il nomma *Myroxylon peruiferum*. C'est une erreur, puisque le prétendu baume du Pérou ne vient même pas de l'Amérique méridionale, mais bien de la *Côte du Baume*, c'est à dire de San Salvador, dans l'Amérique septentrionale. L'arbre qui produit le plus de ce baume de San Salvador est celui que Klotzsche, multipliant outre mesure les espèces de ce genre, distinguait sous le nom de *Myroxylon Pereiræ*, et qui ne saurait être séparé spécifiquement du *Toluifera balsamum* (*Myroxylon toluiferum*). Ici, comme dans le genre tout entier, on ne saurait tenir comme suffisants à séparer des espèces les caractères tirés de la forme, de la grandeur et de la proportion des parties du fruit, notamment de l'aile que celui-ci présente à sa base, et qui est infiniment variable comme taille et comme direction dans une seule et même plante. La forme allongée, ou plus ou moins courte (punctiforme) des taches pellucides du folliole, ne semble pas devoir être considérée comme une valeur spécifique. De là le peu de valeur du *Myroxylon punctatum*.

Des procédés d'extraction des baumes semblent seulement dépendre leurs qualités et caractères différents. Mais toutes les formes du *Toluifera balsamum* ont un caractère constant : la surface lisse de leur graine, ce qui tient à ce que leurs cotylédons ne sont pas ruminés. Ils le sont, au contraire, dans le *Myroxylon peruiferum* (qui prendra le nom de *Toluifera peruifera*), arbre qui ne donne guère de produits utiles, ou du moins envoyés comme tels en Europe. La substance balsamique y existe cependant à la surface de la graine, comme dans le *Toluifera balsamum*, mais en moindre quantité, et elle s'enfonce dans les crevasses de l'enveloppe seminale, au lieu d'être déposée en une couche lisse ; c'est la seule différence entre les deux espèces du genre *Toluifera*.

Crème pour les engelures.

	gr.
Savon médicinal.	10,00
Glycérine.	10,00
Extrait de ratanhia.	1,00
Extrait d'opium.	0,20

On fait un mélange avec lequel on graisse, le soir, les doigts gonflés et rougis par les engelures.

T. G.

SÉANCE DE LA SOCIÉTÉ DE PHARMACIE DE PARIS DU 4 FÉVRIER 1874.

Présidence de M. Regnauld.

Après la lecture du procès-verbal de la séance de janvier, M. Dubail fait remarquer que, s'il a demandé que l'on frappe de nullité le vote du 3 décembre, ce n'est pas, comme on le lui fait dire, parce que ce vote supprime *les garanties scientifiques*, mais parce qu'il supprime le *certificat de grammaire* demandé par la commission mixte comme garantie d'une instruction littéraire élémentaire. C'est cette dernière garantie surtout qui lui paraît indispensable, et il ajoute que, si elle eût été maintenue par la Société, il eût voté pour l'article 2 du programme.

La correspondance manuscrite comprend :

Une lettre de M. Stanislas Martin, qui présente à la Société un bel échantillon d'*Aigue-marine du Kamtschatka* du poids de 32 grammes, et une superbe *opale du Brésil* pesant 5 grammes.

Une lettre de M. Schreuder de Saint-Pétersbourg, qui annonce que le prochain congrès international de pharmacie aura lieu en août 1874 à Saint-Pétersbourg, et que les questions suivantes seront mises à l'ordre du jour :

1° Des limites de la responsabilité du pharmacien;

2° Des moyens d'organiser les commissions d'inspection;

3° Une pharmacie doit-elle être tenue par un seul pharmacien?

4° Le moment est-il venu de préparer un Codex international?

Cette lettre est renvoyée à la commission du Codex international.

Une lettre de M. Baudrimont qui s'excuse de ne pouvoir assister à la séance et qui envoie deux nouveaux mémoires de MM. Paquelin et Jolly, intitulés : 1° Recherches sur la constitution chimique des globules sanguins; 2° Recherches des principes phosphatés dans les excréments humains. Ces deux mémoires sont renvoyés à la commission nommée dans la précédente séance pour examiner le premier travail des mêmes auteurs.

La correspondance imprimée comprend :

Un numéro du Journal de pharmacie et de chimie; le premier numéro du *Journal de pharmacie d'Alsace-Lorraine*, journal publié en français; un numéro du journal de la Société royale de Bruxelles; un numéro de la Gazette médicale de Bordeaux; deux numéros du journal de pharmacie qui se publie à Philadelphie; deux numéros du journal d'Anvers; trois numéros de la Réforme pharmaceutique de Madrid; un numéro de l'Art dentaire.

M. Bourgoin, en présentant un travail de M. Verne sur le Boldo, rappelle que déjà M. Verne et lui ont publié en commun une note sur cette plante et sur l'alcaloïde qu'elle renferme. Il analyse rapidement les principaux points du nouveau travail

que M. Verne a exécuté seul. La plante a été étudiée tant au point de vue histologique qu'au point de vue de l'essence qu'elle renferme en abondance; et, sous le rapport thérapeutique, M. Verne a reconnu qu'elle constituait un tonique amer dont les formes pharmaceutiques les plus rationnelles seraient la teinture alcoolique et le vin.

M. Bourgoin termine en disant que le travail de M. Verne constitue une thèse qui a été soutenue devant l'École de pharmacie; que l'auteur l'a chargé d'en déposer dix exemplaires sur le bureau de la Société, et qu'il demande qu'elle soit admise au concours pour le prix des thèses.

M. Marais fait connaître à la Société qu'il possède en ce moment des feuilles de Boldo dont il a déjà remis un échantillon à M. le Dr Gubler, et qu'il offre celles qui lui restent à M. Bourgoin, en attendant qu'il puisse en recevoir de nouvelles.

M. Bourgoin remercie M. Marais et lui demande de lui procurer aussi, s'il est possible, des rameaux qui semblent plus propres à l'extraction de l'alcaloïde.

M. Roucher présente de la part de M. Bouillard, pharmacien de l'armée, un nouveau capillarimètre. Après une discussion à laquelle prennent part MM. Bourgoin, Lebaigue, Méhu, Buignet et Roucher, le travail de M. Bouillard est renvoyé à une commission composée de MM. Roucher, Buignet, Bourgoin, Lebaigue et Limousin.

M. Bussy rend compte des travaux présentés à l'Académie des sciences.

Il signale les nouvelles observations de M. Personne sur l'hydrate de chloral, sur les combinaisons définies que cet hydrate forme avec les substances albuminoïdes. Des échantillons de sang, de poumon, de muscles conservés par ce moyen sont mis sous les yeux des membres de la Société.

M. Bussy expose ensuite le procédé imaginé par M. Musculus pour constater la présence de petites quantités d'urée dans une dissolution (Voir page 213.)

M. Poggiale, tout en reconnaissant l'intérêt pratique du procédé ingénieux imaginé par M. Musculus, pense que ce chimiste a produit une affirmation théorique trop absolue sur la cause qui, dans l'urine, transforme l'urée en carbonate

d'ammoniaque. Il rappelle que M. Dumas semble attribuer cette transformation à l'action du mucus, contrairement à M. Pasteur qui admet l'action d'un ferment.

M. Roucher signale comme un fait peu connu que l'urine renferme normalement, dans la vessie et dans les reins, de l'ammoniaque à l'état de sel et qu'il faut se montrer très-réservé pour conclure à la transformation de l'urée par les ferments. Il ajoute quelques mots sur les matières colorantes de l'urine, qui peut, suivant son degré d'acidité, présenter des colorations plus ou moins intenses.

M. Méhu regrette de voir employer le mot *mucus* pour désigner les substances de nature très-diverses qui se déposent de beaucoup d'urines exemptes de ce principe. Ce prétendu mucus n'est souvent qu'un composé de cellules épithéliales ou de traces de pus.

M. Poggiale dit que si le mot *mucus* laisse à désirer, il désigne bien cependant la substance que l'on veut indiquer.

MM. Regnauld, Méhu, Latour et plusieurs autres membres désirent prendre part à cette discussion. La Société, sur la proposition du président, décide qu'elle sera inscrite à l'ordre du jour de la prochaine séance sous le titre d'*examen des causes variées de l'alcalinité des urines*.

M. Bussy, continuant à rendre compte des travaux de l'Académie des sciences, annonce qu'un gisement de bismuth a été découvert par M. Carnot, à Meymac, dans la Corrèze (Voir p. 221.)

Un fait curieux de condensation de l'acétylène a été produit par MM. Thénard père et fils à l'aide de l'effluve électrique. Le gaz, soumis à cette action, loin de se dilater ou de se dissocier, comme on aurait pu s'y attendre, s'est condensé de manière à former une masse solide, d'apparence vitreuse et de couleur lie de vin.

Enfin M. Bussy résume le procédé imaginé par M. Pasteur pour préparer de la levûre de bière pure et blanche en n'employant que du sucre, des éléments minéraux et quelques parcelles de levûre.

A quatre heures un quart, la Société se forme en comité secret pour entendre le rapport de M. Vuaflart sur les comptes du trésorier.

La séance est levée à quatre heures et demie.

Société des pharmaciens des hôpitaux civils de Paris.

Extrait d'un rapport sur les travaux de la Société pendant l'année 1873; par M. Byasson.

La Société a dû consacrer une partie de ses séances à l'examen et à la discussion des nombreuses questions qui se rattachent au service pharmaceutique dans les hôpitaux; nous nous bornerons donc à rappeler dans l'ordre de leur présentation diverses communications scientifiques.

M. Bourgoin, dans une première séance, a fait connaître à la Société les détails de la préparation de l'acide bibromo-succinique et le moyen de convertir ce dernier corps en acide oxy-maléique $C^8H^4O^{10}$, par l'action de l'oxyde d'argent humide. Dans une deuxième communication, M. Bourgoin nous a entretenus d'expériences ayant pour but d'isoler les différents acides succiniques bromés, savoir : les acides mono-bromo-succinique et tribromo-succinique. Dans la même série de travaux, notre collègue nous a appris que le succinate d'argent, décomposé par l'action de la chaleur, fournit de l'acide maléique (1).

M. Prunier a exposé ses recherches sur certains carbures d'hydrogène extraits du pétrole et nous a présenté divers échantillons des produits obtenus, tels que les bromures de propylène, de butylène, de crotonylène, de fluorène cristallisé; chaque présentation a été accompagnée de détails sur leur préparation, et de nouvelles recherches plus étendues nous sont annoncées (2).

M. Joulie a exposé *ex-professo* ses travaux sur les phosphates employés comme engrais. La valeur des phosphates soit artificiels, soit naturels, comme engrais, ne dépend pas seulement de leur richesse en acide phosphorique, mais encore de leur solubilité dans le sol, et par suite de leur assimilabilité (3).

(1) *Journ. de pharm. et de chim.*, 3e série, t. XVII, p. 182 et t. XVIII, p. 81 et 83.

(2) *Journ. de pharm. et de chim.*, t. XVII, p. 439 et t. XVIII, p. 175.

(3) Le *Journal de pharmacie et de chimie* a publié un extrait du mémoire de M. Joulie.

M. Joulie nous a également fait connaître les réactions multiples qui accompagnent la dessiccation des composés résultant de l'action de l'acide sulfurique sur les phosphates. Il nous a présenté, en outre, la burette graduée inclinée de M. Pinchon, un régulateur à gaz pour obtenir une température constante et, à ce sujet, M. Lutz a décrit la disposition ingénieuse qu'il a fait installer depuis plusieurs années à l'hôpital Saint-Louis.

M. Personne a appelé notre attention sur les combinaisons des acides sulfurique et pyrogallique. Il y a formation de deux corps nouveaux, les acides mono-sulfo-pyrogallique et bisulfo-pyrogallique qui donnent avec l'eau de baryte deux sels; le premier est d'une couleur violacée en solution, le second d'une couleur bleue. Poursuivant ses remarquables études sur le chloral, notre confrère nous a communiqué ses travaux sur l'action antiputride de ce corps, sa combinaison probable avec l'albumine et certains faits relatifs à la formation du méta-chloral (1).

Tels sont, Messieurs, les travaux les plus importants qui nous ont été communiqués. Vos réunions peu nombreuses, ont eu pour résultat de développer les sentiments si précieux de confraternité, et de montrer à la fois l'utilité pratique et le but scientifique de notre Société.

Concours d'agrégation à l'École supérieure de pharmacie de Paris.

Un concours s'est ouvert, le 15 janvier 1874, à l'École supérieure de pharmacie de Paris, pour la nomination de quatre places d'agrégés. Le jury se composait de MM. Balard, président, Berthelot, Bouis, Chevallier, Gavarret, Milne-Edwards et Planchon, juges titulaires; Baudrimont, Caventou, Lutz et Regnauld, suppléants; Chapelle, secrétaire.

Les candidats inscrits étaient MM. G. Bouchardat, J. Chatin et Petit; ce dernier n'ayant pu justifier du titre de docteur

(1) Nous publierons prochainement ce travail.

ès sciences avant l'ouverture du concours, n'a pu être maintenu sur la liste. Le jury, faisant application aux deux candidats d'un article spécial des règlements, les a dispensés, vu l'importance de leurs travaux déjà publiés, de la composition écrite.

M. G. Bouchardat, candidat en chimie, a eu pour sujets de leçons : *Des composés oxygénés de l'azote* (après vingt-quatre heures); *de l'arsenic* (après trois heures). L'épreuve pratique consistait en l'analyse d'un *mélange de formiates et benzoates de baryte et de plomb*. Les *composés oxygénés du carbone* étaient le sujet de thèse.

M. J. Chatin, candidat pour la botanique, a eu à traiter dans ses leçons : *De la respiration dans les plantes et les animaux* (après vingt-quatre heures); *de la famille des rubiacées* (après trois heures). L'épreuve pratique a consisté à déterminer *vingt plantes médicinales*, tant indigènes qu'exotiques, et à établir, par des préparations au microscope, la composition anatomique de la racine du *Chelidonium majus*.

Le jury, appréciant la valeur des épreuves, a présenté à l'unanimité à la nomination du ministre : M. G. Bouchardat, comme agrégé de chimie minérale; M. J. Chatin, comme agrégé de botanique.

Un nouveau concours aura sans doute lieu, dans une ou deux années, pour pourvoir aux vacances restant ouvertes en toxicologie et en pharmacie.

LIBRAIRIE DE J.B. BAILLIÈRE ET FILS, rue Hautefeuille, 19.

Annuaire pharmaceutique, fondé par O. Réveil et L. Parisel, ou exposé analytique des travaux de pharmacie, physique, histoire naturelle médicale, thérapeutique, hygiène, toxicologie, pharmacie et chimie légales, eaux minérales, intérêts professionnels; par le docteur C. Méhu, pharmacien de l'hôpital Necker; 12e année, 1874. — Paris, 1 vol. in-18 de XVI-350 pages : 1 fr. 50.

L'Annuaire pharmaceutique de notre collaborateur M. Méhu est rédigé, comme les précédents, avec beaucoup de soin et une grande précision; il sera donc lu avec intérêt par les chimistes et les pharmaciens.

VARIÉTÉS.

Sur le vernissage des poteries communes; par M. CONSTANTIN, pharmacien à Brest. — M. Constantin est parvenu à obtenir, pour les poteries communes, un vernis d'un prix peu élevé, et inattaquable par le vinaigre.

On sait que de tout temps le plomb a été employé dans la fabrication de ce vernis. Cette persistance doit être attribuée à la simplicité avec laquelle on arrive, par ce moyen, au résultat apparent désiré, et, d'autre part, à ce que toutes les compositions qui ont été préconisées pour supprimer l'emploi du plomb dans la glaçure des poteries communes, ou étaient trop chères, ou bien employaient des matières qui ne se trouvaient pas couramment dans le commerce, ou, enfin, exigeaient une modification grave dans les divers détails de la fabrication. Le fabricant de poterie commune vendant ses produits à bas prix et au fur et à mesure, n'est pas placé de manière à pouvoir faire aisément de semblables transformations aux méthodes dont il se sert et, il faut le dire, il n'y a aucun intérêt direct bien évident.

M. Constantin ne change rien aux usages, aux fours, au combustible actuellement employés dans les environs de Brest. Ces fours sont couchés, de forme très-simple, pouvant cuire au rouge-cerise quatorze à quinze douzaines de pièces, et chauffés au moyen de fagots d'ajoncs et de bruyère. La terre est une argile peu plastique provenant de la décomposition spontanée des granits.

Ces poteries, très-répandues dans le pays, sont vernissées par la saupoudration d'une matière pulvérulente obtenue par le mélange de plomb fondu avec un peu de cendre de bois; le tout est agité jusqu'à refroidissement de manière à produire une poudre grise. On mélange parfois à cette poudre de la limaille de cuivre pour obtenir des jaspures verdâtres dans la glaçure.

Il est évident que cette matière ne donne qu'un vernis très-attaquable et, par conséquent, vénéneux; les aliments préparés

dans de pareils vases sont dangereux, et il est regrettable qu'on n'en interdise pas la fabrication.

Le vernis de M. Constantin se compose de 100 parties de silicate de soude à 50°, de 25 parties de minium et de 10 parties de silex finement broyé. On fait un mélange intime de ces matières et, lorsque la pièce a été suffisamment dégourdie, on la recouvre avec un pinceau, sur ses parties intérieures, d'une à deux couches de ce vernis posées à un intervalle de douze heures. La poterie est cuite ensuite par le procédé ordinaire.

Le mélange recommandé par M. Constantin est bien préférable à l'enduit dont nous avons parlé précédemment et il n'est, comme nous l'avons dit, nullement vénéneux. En effet, des expériences faites à la manufacture de Sèvres par M. Salvetat, le savant chef de ses travaux chimiques, ont montré que la glaçure qu'il donne n'est pas attaquable, soit à froid, soit à chaud, par un contact de quarante-huit heures avec une dissolution à 8 p. 100 d'acide acétique monohydraté, qui est plus énergique que le plus fort vinaigre; les graisses n'y contractent non plus aucun mauvais goût. Des essais comparatifs ont fait voir aussi qu'il est supérieur, à ce point de vue, aux vernis perfectionnés qu'on emploie dans certaines parties de la France, pour les poteries communes, à Orléans, à Vandœuvre, à Dieu-le-Fit, par exemple.

Il est à désirer que M. Constantin continue ses recherches, et qu'il parvienne à faire adopter l'usage de vernis dont le plomb soit complétement exclu. T. G.

Propriétés vénéneuses de l'Æsculus Pavia. — L'*Æsculus Pavia* L. est regardé comme un poison par les fermiers des États-Unis du Sud, qui lui attribuent fréquemment les pertes qu'ils éprouvent dans les troupeaux. M. E. G. Batchelor a pensé à rechercher dans les graines de cet arbre le principe actif auquel on pourrait rapporter ces accidents, et il y a reconnu la présence, principalement dans les cotylédons, d'un glucoside voisin de l'*argyrascine* de Rochleder, de l'*hippocastanine* et de l'*aphrodæscine*, et remarquable par son action énergique, analogue à la strychnine : elle occasionne en effet de la stupeur, puis des commotions tétaniques; les cotylédons

renferment 2 et demi pour 100 de ce principe toxique. (*Amer. Journ. of Pharm.*, p. 145, avril 1870.)

Sept tænias chez un malade; nouveau mode de préparation de l'infusion du kousso. — Un infirmier de Lariboisière, après quelques jours de malaise et de courbature, mais n'accusant aucun trouble digestif, s'aperçut, en allant à la selle, qu'il rendait des fragments de tænia. On prescrivit 20 grammes de kousso. M. Grandon, pharmacien en chef, au lieu de faire infuser le kousso pendant une demi-heure, le pulvérisa avec beaucoup de soin, passa la poudre dans un tamis très-fin, et en préleva 20 grammes qu'il fit infuser jusqu'au lendemain dans 250 grammes d'eau bouillante. Chauffée au bain-marie et bien agitée, l'infusion, poudre et liquide, fut ingérée en une seule fois. Une heure et demie après, un peu de gargouillement intestinal, quelques coliques, bientôt suivies du rejet d'une masse considérable de pelotons blanchâtres formés de tænia entrelacés. Il y en avait sept, dont le microscope fit découvrir les têtes; ils étaient de longueur diverse, mais leur déroulement complet donna une longueur totale de 19 mètres. Avec les fragments précédemment rendus, on peut évaluer à 20 mètres la longueur de ces parasites, que le malade portait dans l'intestin sans en être autrement incommodé. (*Journ. de méd. et de chir. prat.*)

Gomme de Mesquite. — Sous ce nom on désigne au Texas l'exsudation du *Prosopis dulcis* et de quelques autres espèces voisines qu'on emploie aujourd'hui aux États-Unis pour faire des boules de gomme et des pâtes pectorales. La gomme exsude du tronc et des branches, et est récoltée en grande quantité, surtout dans le comté de Bescar, où la production de l'année dernière a été évaluée à plus de 12,000 livres.

(*Pharm. journ.*, octobre 1873.)

Absence de morphine dans les pétales de coquelicot. — M. le professeur Attfield ayant repris les expériences analytiques des pétales du pavot, y a recherché par trois procédés différents la présence de la morphine; mais bien qu'il ait opéré chaque fois sur une livre de pétales, il n'a pu trouver trace d'alcaloïde. Ce fait est d'autant plus intéressant que les autres

organes de la plante paraissent, d'après les expériences de MM. Filhol et Aubergier, contenir la morphine.

(*Pharm. journ.*, octobre 1873.)

Réactif de l'essence de menthe poivrée. — Au contact de l'hydrate de chloral et de l'essence de menthe poivrée, il se développe bientôt une couleur rouge vif qui devient peu à peu rouge cerise. Cette couleur est aisément soluble dans l'éther, l'alcool et le chloroforme, et n'est pas détruite par l'ébullition; l'acide sulfurique augmente son intensité et si l'on y ajoute alors du chloroforme, il se produit une coloration violette foncée. Les huiles volatiles de citron, de bergamotte, de genièvre, de menthe crispée, de romarin, de clous de girofle, d'anis et de fenouil ne donnent aucune coloration avec l'hydrate de chloral. (*Archiv. der Pharm.* 29 juillet 1873; *Amer. journ. of Pharm.*, 4e série, III, 447.) L. S.

Empoisonnement par le bichlorure de mercure; par M. Ollivier (1). — Une femme de soixante-deux ans avala trois cuillerées à bouche d'une solution de sublimé corrosif, renfermant 1gr,12 de sel. Au bout de cinq minutes elle fut prise d'une sensation de brûlure à l'épigastre, bientôt suivie de vomissements abondants et répétés de matières bilieuses.

L'ingestion du poison eut lieu à six heures et demie.

A dix heures et demie, cette femme est plongée dans une sorte de collapsus : décubitus dorsal, face pâle, pupilles contractées, lèvres cyanosées, frissons presque continus, refroidissement des extrémités, vomissements incessants de sang mélangé à du lait, diarrhée séro-sanguinolente, pouls petit, régulier, intermittent, douleur vive à l'épigastre. Les urines ne renferment ni sucre ni albumine.

Le soir, l'état général est meilleur, les urines sont encore normales. Saveur métallique.

Le deuxième jour, les urines sont albumineuses, 4gr,80 par litre, et les jours suivants, la quantité d'albumine décroît successivement en passant par les chiffres de 2 grammes, 0gr,50, et enfin le sixième jour, on n'en retrouve plus que des traces.

---

(1) *Archives de physiologie.*

Le quatrième jour, l'analyse chimique révéla dans l'urine des traces relativement considérables de mercure.

Les vomissements, les nausées, la diarrhée disparurent successivement, ainsi que les fongosités des gencives, et l'on put, au bout de quatre semaines, considérer la malade comme guérie.

Le traitement consista essentiellement en eau albumineuse; l'auteur a établi que là n'était pas la source de l'albuminurie.

Concours. — Un concours pour la nomination à une place de pharmacien dans les hôpitaux de Paris a été ouvert le 15 janvier 1874, à l'Administration de l'assistance publique.

Les juges du concours étaient : MM. Mialhe, Gobley, Lutz, Méhu, Hébert, Joulie et Meunier; et les concurrents : MM. Gay, Lextreit, Portes et Sergent.

Après un brillant concours où les candidats ont fait preuve de connaissances très-étendues en chimie, en pharmacie et en histoire naturelle, M. Portes, interne des hôpitaux, a été nommé.

Journal de pharmacie d'Alsace-Lorraine. — Trois Sociétés de pharmacie de l'Alsace et de la Lorraine viennent de fonder un journal, rédigé en langue française, sous le titre de : *Journal de pharmacie d'Alsace-Lorraine.* « Toutes les matières qui peuvent nous intéresser, disent les rédacteurs de ce recueil, qu'elles aient un caractère scientifique, qu'elles aient trait à nos intérêts ou aux institutions qui nous régissent, étaient exposées et débattues dans les journaux spéciaux de la France. Des aspirations semblables, une loi commune, des intérêts étroitement liés, des rapports excellents et suivis avec les autres Sociétés de France, toutes ces circonstances contribuaient à maintenir les liens professionnels. Mais depuis les derniers événements il n'en est malheureusement plus ainsi. »

.... « La presse pharmaceutique de France ne connaît pas, il est vrai, les barrières que la politique vient d'élever, elle n'a cessé de nous témoigner une sympathie qui nous va au cœur. Mais dans la conjoncture actuelle elle ne peut nous prêter son concours, et nous ne saurions non plus l'invoquer. De là l'idée de cette publication spéciale. »

Nous félicitons les Sociétés de pharmacie de l'Alsace et de la Lorraine de leur entreprise, et nous faisons des vœux pour que le succès couronne leurs efforts.

Le premier numéro du *Journal de pharmacie d'Alsace-Lorraine* contient des actes officiels bien tristes pour nos anciens compatriotes et pour nous-mêmes ; c'est la suppression des cinq Facultés de l'Académie de Strasbourg et de l'École supérieure de pharmacie, c'est l'obligation de remplacer la Pharmacopée française par la Pharmacopée germanique, etc.

Écoles préparatoires de médecine et de pharmacie. — Un décret du Président de la République en date du 4 février 1874 a réglé comme il suit le mode de nomination des suppléants dans les Écoles préparatoires de médecine et de pharmacie :

Art. 1er. Les suppléants des Écoles préparatoires de médecine et de pharmacie sont nommés au concours.

Leur temps d'exercice est de six ans.

Apres l'expiration de son temps légal d'exercice, le ministre peut, par un arrêté spécial, maintenir un suppléant dans ses fonctions ou même le rappeler temporairement à l'activité, si les besoins du service l'exigent.

Art. 2. Nul ne peut être admis à concourir pour la suppléance des Écoles préparatoires, s'il n'est Français ou naturalisé Français et âgé de 25 ans accomplis.

Pour la suppléance des chaires d'anatomie et de physiologie, de pathologie interne ou externe, de thérapeutique, de clinique interne ou externe, d'accouchements, le candidat devra être docteur en médecine.

Pour la suppléance d'une chaire de pharmacie, le candidat devra être pharmacien de première classe.

Pour la suppléance des chaires de chimie et d'histoire naturelle, le candidat devra être docteur en médecine, ou pharmacien de première classe, ou licencié ès-sciences.

La composition des jurys, la nature des épreuves et les opérations des concours, sont déterminées par les articles 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13 et 14 de ce décret.

M. Trélat est nommé membre de l'Académie de médecine dans la section de pathologie chirurgicale.

M. Gervais est nommé membre de l'Académie des sciences dans la section d'anatomie et de zoologie.

Corps de santé militaire.— Par décret en date du 10 janvier 1874, sont nommés :

Pharmaciens aides-majors de 1re classse : MM. Demandre, Ribollet, Roman, Hirtzmann, Brenac, Weil, Andt, Bousson, Dauphin, Baillon, Lieutard, Bréant, Breuil et Lecerf.

M. Fuster est nommé professeur de thérapeutique et de matière médicale à la Faculté de médecine de Montpellier.

M. Violle est nommé professeur de physique à la Faculté des sciences de Grenoble.

M. Bergeron est nommé professeur de thérapeutique et de matière médicale à l'École préparatoire de médecine et de pharmacie de Lyon.

Sont nommés officiers de l'instruction publique : M. Planchon, directeur de l'École de pharmacie de Montpellier, et M. Riche, professeur agrégé à l'École de pharmacie de Paris.

Est nommé officier d'Académie : M. Bouis, professeur à l'École de pharmacie de Paris.

Par décret en date du 17 janvier 1874, les professeurs adjoints sont supprimés dans les écoles supérieures de pharmacie.

Ceux de ces fonctionnaires qui sont actuellement en exercice prennent la qualité de *professeurs titulaires* et en touchent le traitement.

Un concours pour une place de chef des travaux chimiques et pharmaceutiques à l'École préparatoire de médecine et de pharmacie de Bordeaux s'ouvrira le 27 mars 1874.

REVUE DES TRAVAUX DE PHARMACIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

L'acide caryophyllique; par M. E. MYLIUS (1). — La caryophylline a été retirée pour la première fois du Girofle des Moluques par Lodibert (2). Elle est en aiguilles soyeuses, fusibles à 285°, volatiles à une température qui dépasse celle que l'on peut mesurer à l'aide du thermomètre à mercure; sa composition centésimale est celle du camphre des Laurinées, $C^{20}H^{16}O^{2}$, formule qui paraît devoir être doublée.

L'acide azotique donne l'acide camphorique en réagissant sur le camphre; son action sur la caryophylline transforme celle-ci en acide caryophyllique $C^{20}H^{16}O^{6}$, ou $C^{40}H^{32}O^{12}$, si la formule de la caryophylline doit être doublée.

Projetée dans l'acide azotique fumant, simplement refroidi dans l'eau froide, la caryophylline se dissout en donnant un dégagement considérable de chaleur et de gaz. Quand la liqueur est suffisamment chargée, elle dépose des cristaux, et, en se refroidissant, elle se prend en une bouillie formée par des aiguilles microscopiques. Celles-ci, bien égouttées sur un entonnoir de verre, sont lavées à l'eau distillée froide, puis dissoutes dans l'ammoniaque. La liqueur filtrée, additionnée d'acide chlorhydrique, donne de l'acide caryophyllique dans un plus grand état de pureté. On lave ce nouveau produit à l'eau, on le dissout dans l'alcool concentré, enfin on le précipite par l'eau de sa solution alcoolique. Une nouvelle dissolution dans l'alcool, suivie d'une dernière précipitation par l'eau, donne l'acide caryophyllique dans un parfait état de pureté.

Il est en cristaux blancs, solubles dans l'éther, l'alcool, l'acide acétique, très-peu solubles dans l'eau. Il ne cristallise

(1) *Archiv der Pharm.*, 1873, p. 392.

(2) *Journal de pharmacie et de chimie*, t. XI, 1825, p. 101.

bien que dans l'acide azotique fumant; les autres dissolvants le donnent amorphe. Sa saveur est d'abord nulle; peu à peu, en se dissolvant dans la salive, il devient amer. Il rougit à peine en rouge vineux le papier de tournesol. Il se dissout bien dans l'ammoniaque et les carbonates alcalins; ses solutions alcalines sont jaunes et moussent comme les solutions de savon alcalin.

Sur les quinquinas de Java: par M. J. JOBST (1). — Au commencement de 1873, il est arrivé une seconde grande récolte d'écorces de quinquina de Java, dont la vente a eu lieu à Amsterdam le 27 mai dernier. Cette vente comprenait :

		Prix de vente par kilog. fr. fr.
72	caisses de quinquina calisaya, marque A.	4,40 à 4,76
23	— — — — B.	5,12 à 8,64
8	— — — — C.	4,64
5	— — — — D.	6,32 à 6,36
4	— — — — E.	16,44 à 20,08
20	— — hasskarliana.	5,48 à 5,72
5	— — succirubra.	4,56 à 4,64
8	— — officinalis.	8,04
1	— — caloptera.	6,92
35	— — pahudiana.	4,84 à 5,28
32	— — Poudre et sortes diverses. . .	0,44 à 0,80

En tout 208 caisses pesant environ 15,000 kilog.

L'analyse de ces écorces a généralement indiqué une grande richesse en alcaloïdes.

Le Cinchona Calisaya A contenait 3,5 pour 100 d'alcaloïdes; la quinine = 0,61 des alcaloïdes, le reste est constitué par de la conchinine et des bases amorphes. Il n'y a ni cinchonidine, ni chinamine, ni paricine.

Le Cinchona Calisaya B a donné 3,89 pour 100 d'alcaloïdes, dont la quinine = 0,78 = 1,07 de sulfate de quinine, la cinchonidine = 0,03; le reste est composé de conchinine, de cinchonine et de bases amorphes; il n'y a ni chinamine, ni paricine.

Le Cinchona Calisaya D renferme 5,75 pour 100 d'alca-

---

(1) *Neues Repert. für Pharm.*, 1873, p. 602.

loïdes, ceux-ci contiennent 2,35 de quinine ou 3,20 de sulfate de quinine, 1,56 de cinchonidine, enfin de la conchinine, de la cinchonine, et des bases amorphes.

Le Cinchona Calisaya E contient 7,24 pour 100 d'alcaloïdes, dont 5,67 de quinine = 7,62 de sulfate; le reste est formé par les bases précédentes, avec des traces de cinchonine seulement.

Le Cinchona officinalis a donné 3,62 pour 100 d'alcaloïdes, dont 2,21 de quinine = 3,01 de sulfate, 0,78 de cinchonidine, 0,63 de conchinine, cinchonine et bases amorphes.

Le Cinchona Hasskarliana a donné 2,46 pour 100 d'alcaloïdes, dont 1,06 de quinine = 1,44 de sulfate, 0,66 de cinchonidine, 0,74 de cinchonine et bases amorphes.

Le Cinchona Pahudiana contenait 1,19 pour 100 d'alcaloïdes, dont 0,47 de quinine = 0,64 de sulfate, 0,34 de cinchonidine, 0,38 de bases amorphes, avec des traces de cinchonine, mais pas de conchinine.

Le Cinchona succirubra a donné 5,73 pour 100 d'alcaloïdes, dont 1,12 de quinine = 1,52 de sulfate, 3,10 de cinchonidine, 0,56 de cinchonine, 0,95 de bases amorphes, sans conchinine, chinamine et paricine.

Le Cinchona Caloptera a donné 2,77 pour 100 d'alcaloïdes, dont 0,73 de quinine = 0,99 de sulfate, 0,10 de cinchonidine, 1,06 de cinchonine, 0,88 de bases amorphes avec des traces de conchinine.

Réactifs de la morphine; par MM. Hermann, Kalbrunner, L. Siebold, R. Schneider. — Dans ces dernières années, il a été fait un grand nombre de recherches pour caractériser les alcaloïdes et tout particulièrement la morphine.

La réaction indiquée d'abord par M. Husemann, puis par M. Schneider (1), consiste à placer une goutte d'acide sulfurique très-concentré sur une plaque de porcelaine, et sur celle-ci un mélange d'une partie de morphine et de six parties de sucre; il se produit immédiatement une belle coloration rouge pourpre, qui persiste assez longtemps. La codéine et l'aconitine donnent la même réaction.

(1) *American Journ. of Pharm.*, oct. 1873.

Le réactif de Fröhde (1) (solution de 1 milligramme d'acide molybdique dans 1 centimètre cube d'acide sulfurique concentré) donne une belle coloration violette, qui passe au bleu, au vert et redevient finalement bleue violette. Mais bien des corps réducteurs donnent cette réaction, aussi cette coloration bleue ne peut-elle caractériser sûrement la morphine.

D'après M. Fluckiger, la coloration verte qui caractérise la quinine traitée par le chlore et l'ammoniaque, cesse quand la proportion de l'alcaloïde n'est plus que 1/4000 du poids du liquide. En faisant agir les mêmes réactifs sur une solution de sel de morphine, on a une coloration rouge qui brunit assez promptement. Cette réaction ne se produit plus quand la liqueur contient moins de 1 millième de son poids de morphine.

La réaction du perchlorure de fer est encore moins sensible : une solution à 1/60 de sel de morphine prend au contact du perchlorure de fer une coloration bleue foncée; la solution à 1/120 donne encore une coloration bleue claire, mais la solution à 1/240 ne fournit plus qu'une teinte d'un vert sale. La présence des acides libres fait obstacle à la réaction du perchlorure de fer.

D'après M. H. Kalbrunner (2), le réactif le plus sensible de la morphine est un mélange de perchlorure de fer et de cyanoferride de potassium (3). La solution de perchlorure de fer (n° 1) contient 30 grains ($2^{gr},2$) de perchlorure de fer cristallisé pour 4 drachmes ($17^{gr},5$) d'eau distillée. La solution (n° 2) de cyanoferride contient 2 grains de ce sel ($0^{gr},146$) pour 4 drachmes d'eau distillée.

Si l'on ajoute à une solution de morphine 5 à 6 gouttes de la solution de perchlorure de fer, puis 3 ou 4 gouttes de la solution n° 2, on obtient une coloration bleue foncée même avec une solution qui ne renferme que 1/4000 de son poids de sel de morphine. Avec 1/7000, la coloration est d'un bleu

---

(1) *Zeitschrift d. allg. Osterr. Apotheker-Vereines*, 20 sept. 1873, et *Manuel de toxicologie* de Dragendorff, p. 303, 308 et suiv.

(2) *Zeitschrift d. allg. Osterr. Apotheker-Vereines*, 20 sept. 1873.

(3) L'action réductrice de la morphine sur le cyanoferride de potassium a déjà été utilisée par M. Kieffer pour le dosage de la morphine (*Journ. de pharm. et de chim.*, 3e série, 1857, t. XXXII, p. 455).

clair; avec 1/14000, on a une coloration bleu-verdâtre, qui passe peu à peu au bleu foncé, et après quelques heures, on a un précipité bleu foncé.

La solution du sel de morphine est-elle étendue à 1/30000 ou à 1/60000, il en résulte une coloration verte. Cette réaction se produit également à chaud et en présence des acides libres, à moins que la proportion de ceux-ci ne soit trop considérable. La gomme, le sucre, les eaux distillées de cannelle et de laurier-cerise n'empêchent pas la réaction. La présence de la quinine, de l'atropine, de la strychnine, n'est pas un obstacle à la réaction. Celle-ci se montre avec les sels de morphine dissous dans l'alcool ou dans la glycérine, comme avec ceux dissous dans l'eau.

L'eau de chaux n'empêche pas la réaction; mais un excès d'alcali, décomposant le perchlorure de fer, y fait un obstacle complet, aussi est-il avantageux d'opérer avec des liquides neutres.

Le mélange des deux réactifs est jaune-brun et se conserve bien dans l'obscurité, mais, à la longue, il prend une coloration verte. Si on l'expose à la lumière vive, il y a bientôt réduction; au bout de quelques minutes, la liqueur devient verte, et après une demi-heure, elle est d'un bleu foncé.

La solution de cyanoferride de potassium ne peut pas être conservée au delà de quelques jours, parce qu'elle se décompose et donne alors une coloration bleue avec le perchlorure de fer. La solution de perchlorure de fer résiste bien mieux à l'action des rayons solaires.

Plusieurs substances désoxydantes peuvent donner la réaction précitée. L'acide phénique se colore en bleu en présence du perchlorure de fer, les acides empêchent cette réaction. Les préparations de girofle et de piment donnent la même réaction que la morphine. L'essence de girofle, agitée avec de l'eau, communique à celle-ci la propriété de se colorer en bleu, même en bleu foncé, quand on y verse du cyanoferride de potassium.

La teinture d'opium, même très-diluée, donne une coloration bleue par l'addition des deux réactifs. Il faut que la teinture d'opium soit étendue d'eau distillée, pour éviter que

le perchlorure soit décomposé par les sels de chaux ou de magnésie de l'eau ordinaire; ces sels donneraient lieu à une précipitation d'hydrate d'oxyde de fer, sur lequel la solution de cyanoferride serait sans action. La coloration bleue met d'autant plus de temps à se produire que le degré de dilution de la préparation d'opium est plus considérable.

La quinine et la quinidine en solution acide donnent avec le double réactif une couleur vert clair qui devient plus foncée, mais n'arrive pas au bleu, même après plusieurs heures.

L'azotate de strychnine se colore en vert clair; le sulfate d'atropine, en verdâtre ; la benzine, en vert. Le cyanoferride est sans action sur l'acide benzoïque, et l'addition du perchlorure de fer donne un trouble blanchâtre. L'essence de térébenthine est sans action.

M. L. Siebold (1) recommande comme très-sensible la réaction suivante : on chauffe doucement la substance dans laquelle on veut mettre en évidence la présence de la morphine avec quelques gouttes d'acide sulfurique concentré et une petite quantité de perchlorate de potasse parfaitement pur. Dans le voisinage du sel, le liquide prend immédiatement une coloration brune foncée qui se propage bientôt à toute la masse liquide. Cette réaction met aisément en évidence 1/10 de milligramme de morphine; les autres alcaloïdes ne donnent pas la même coloration. Pour obtenir un résultat parfait, il faut absolument que le perchlorate soit bien exempt de chlorate de potasse : pour le débarrasser de ce dernier sel, on le chauffe avec de l'acide chlorhydrique pur, tant qu'il se dégage du chlore, et que le perchlorate n'est pas devenu incolore, puis on le lave à l'eau distillée, on le dessèche bien et on le conserve pour l'usage.

C. Méhu.

(1) *American Journ. of Pharm.*, 1873, p. 544.

REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE
PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

Séparation des acides molybdique et phosphorique; par M. E. Reichardt (1). — **Séparation de l'urane et de l'acide phosphorique**; par M. E. Reichardt (2). — On dissout à l'ébullition le précipité phosphomolybdique dans le carbonate de soude, puis dans la liqueur on précipite l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien par la méthode ordinaire; on ajoute ensuite à la liqueur filtrée de l'eau régale et l'on évapore à sec : le résidu lavé à l'eau est de l'acide molybdique. On peut encore prendre la liqueur séparée du phosphate ammoniaco-magnésien, la neutraliser par l'acide chlorhydrique et précipiter par le gaz sulfhydrique le molybdène à l'état de sulfure.

Une méthode analogue est applicable au traitement du phosphate d'urane. On le dissout dans le carbonate de soude, on précipite l'acide phosphorique comme il vient d'être dit, puis dans la liqueur filtrée neutralisée par l'acide chlorhydrique et chauffée, on ajoute de l'ammoniaque en quantité exacte pour précipiter l'oxyde d'urane. Le phosphate d'urane conservé depuis longtemps est plus difficilement soluble dans le carbonate de soude; il est bon préalablement de le redissoudre dans l'acide azotique et de le précipiter de nouveau.

Ces deux séparations peuvent être employées avec avantage pour récupérer l'urane et le molybdène dans les laboratoires où ces métaux sont employés fréquemment à doser l'acide phosphorique.

Sur la valéritrine; par M. H. Ljubavine (3). — Quand on chauffe à 150° un volume d'aldéhyde valérique avec deux

(1) *Archiv. für Pharmacie*, t. II, p. 234.
(2) *Archiv für Pharmacie*, t. II, p. 232.
(3) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VI, p. 565.

volumes d'alcool saturé de gaz ammoniac, il se produit une base à laquelle on a donné le nom de valéritrine;

$$3C^{10}H^{10}O^{2} + AzH^{3} = C^{30}H^{27}Az + 3H^{2}O^{2}.$$

On a purifié ce produit en le transformant en chlorhydrate qui est sirupeux et incristallisable. On décompose ce sel par la potasse et l'on soumet le mélange à la distillation en présence d'un grand excès d'eau; la vapeur d'eau entraîne le nouvel alcali qui se sépare dans le récipient sous forme d'un liquide mobile. On le reprend par l'alcool et on le précipite par l'acide picrique.

Le picrate de valéritrine cristallise dans l'alcool chaud en longues aiguilles jaunes, peu solubles à froid, fusibles à 129°.

Le chloroplatinate et le chloromercurate sont également cristallisés. Les autres sels sont en général incristallisables; l'eau les décompose à l'ébullition.

Quant à l'alcali lui-même, il constitue un liquide mobile, incolore, très-réfringent, bouillant sans s'altérer entre 250° et 260°. Son odeur rappelle celle de la cicutine. Il est soluble dans l'alcool, l'éther et les acides dilués, insoluble, ou à peu près, dans l'eau et les alcalis.

Sur la présence de l'acide arabique (gomme) dans les betteraves et sur le sucre de gomme; par M. C. Scheibler (1). — En 1868 (2), M. Scheibler a constaté la présence dans le tourteau de betterave d'une quantité considérable d'acide métapectique et a séparé cet acide des matières qui l'accompagnent en suivant une méthode assez peu différente de celle indiquée par M. Fremy. Il lui a trouvé toutes les propriétés décrites précédemment; toutefois les solutions neutres de métapectates alcalins n'ont précipité par l'acétate de plomb neutre ou basique qu'après addition d'ammoniaque. De plus l'acide métapectique lévogyre reste lévogyre après neutralisation et même addition d'un excès d'alcali; par ébullition avec les acides minéraux ou même avec les acides organiques

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VI, p. 612.
(2) *Journal für praktische Chemie*, t. CIII, p. 458.

énergiques, son pouvoir rotatoire change de sens en conservant sa valeur, un sucre dextrogyre et un acide organique prenant naissance dans ces conditions. Le sucre ainsi formé par dédoublement de l'acide métapectique, composé comparable à un glucoside, réduit le tartrate cupropotassique et est cristallisable.

Une application immédiate de ces observations est que l'analyse du suc de betterave au moyen du saccharimètre peut être faussée puisque l'acide pectique qui s'y trouve dissous et le sucre formé pendant l'inversion aux dépens de cet acide sont optiquement actifs.

Dans les années qui ont suivi 1868, l'acide pectique n'a été rencontré par l'auteur dans les betteraves qu'en très-faible quantité, tandis que la récolte de 1872 en a fourni en abondance. Pour tous les échantillons préparés, la composition élémentaire a été trouvée conforme à la formule $C^{24}H^{22}O^{22}$. Ayant eu une plus grande quantité de matière à sa disposition, l'auteur a pu l'étudier avec détails, et il est arrivé à identifier le composé en question avec la gomme, ou pour parler plus exactement, avec l'un des principes qui constituent la gomme.

La composition des deux substances est, en effet, la même ; toutes deux sont lévogyres et se transforment par l'action des acides en un sucre cristallisable dextrogyre. Pour établir cette identité, l'auteur s'est attaché surtout à l'étude de ce sucre qu'il a préparé en partant de la betterave et en partant de la gomme, et dont il a constaté les propriétés identiques dans les deux cas.

Les deux échantillons obtenus cristallisent en prismes exactement de même forme, ne contenant pas d'eau de cristallisation; leur composition est $C^{12}H^{12}O^{12}$, ils sont doués en solution d'un pouvoir rotatoire à droite $\alpha = +121°$. L'auteur propose de désigner l'acide de la betterave et de la gomme sous le nom d'*acide arabique* et le sucre qu'il produit sous celui d'*arabinose*.

L'acide arabique peut s'obtenir avec le tourteau de betterave de la manière suivante. On épuise la pulpe par de l'alcool à 90 centièmes; l'acide arabique reste dans les matières solides. On traite celles-ci par l'eau bouillante : l'acide arabique qu'elles ren-

ferment est insoluble dans l'eau, mais se gonfle dans ce véhicule ; on ajoute du lait de chaux et l'on maintient quelque temps le mélange au bain-marie. On filtre, on précipite la chaux en excès par l'acide carbonique, on concentre, on filtre de nouveau, on ajoute de l'acide acétique jusqu'à réaction franchement acide et l'on précipite par l'alcool en excès. Le produit qui se sépare est purifié par de nouvelles dissolutions dans l'eau et précipitations par l'alcool.

L'acide arabique est lévogyre $\alpha = -98°,5$. La gomme arabique est aussi lévogyre, au moins dans le plus grand nombre des cas, mais son pouvoir rotatoire varie beaucoup avec les échantillons ainsi que le montrent les chiffres suivants obtenus avec des gommes d'origines connues.

I. Gomme lévantine.

II. Gomme lévantine choisie.

III. Gomme Sennary choisie.

IV. Gomme Sennary en grains.

V. Gomme Sénégal, du fleuve.

VI. Acide arabique préparé par la méthode de Neubauer.

Les chiffres de la première colonne représentent les pouvoirs rotatoires moléculaires des diverses gommes, ceux de la seconde les pouvoirs rotatoires après l'inversion, et ceux de la troisième la quantité de sucre obtenu par l'inversion de 109 parties de gomme.

	α	α après l'inversion.	Poids de sucre fourni par 100 de gomme.
I	— 29°,2	+ 46°,1	60,0
II	— 30°,0	+ 36°,9	53,4
III	+ 37°,3	+ 54°,6	48,3
IV	+ 46°,1	+ 73°,8	50,9
V	— 28°,8	+ 38°,5	61,1
VI	— 42°,4	+ 83°,5	79,1

Ces résultats montrent une fois de plus que les gommes du commerce ne sont pas des matières homogènes, mais des mélanges de substances plus ou moins analogues entre elles et capables de produire plusieurs sucres différents sous l'influence des acides. Ce dernier fait, que mettent en évidence les chiffres de la troisième colonne, est d'ailleurs établi par l'observation directe : tandis que certaines gommes ne fournissent que fort

peu d'arabinose, mais un sucre incristallisable différent, d'autres, au contraire, en produisent de plus grandes quantités. L'acide arabique de la betterave en fournit, dans tous les cas, plus que la gomme.

L'arabinose n'est pas fermentescible tandis que, d'après Biot et Persoz, le sucre de gomme serait fermentescible : l'auteur croit devoir attribuer cette dernière propriété du sucre de gomme au sucre incristallisable qui s'y trouve mélangé à l'arabinose.

En résumé, l'acide arabique, substance caractérisée par sa transformation en arabinose, existe à l'état de mélange dans la plupart des gommes; il se trouve également dans la pulpe et dans le suc de betterave.

Extraction du vanadium; par M. R. Bœtger (1). — Depuis longtemps déjà on a signalé la présence du vanadium dans les minerais de fer pisolithiques du centre de la France. M. Bœtger a rencontré ce métal dans tous les minerais de ce genre qu'il a analysés et dans une proportion plus grande qu'on l'a cru jusqu'ici. Il isole ce métal en chauffant au rouge les minerais en question finement pulvérisés et mélangés avec du nitre et de la soude, lessivant le produit à l'eau bouillante, neutralisant presque complétement la liqueur claire par de l'acide azotique, séparant la silice et l'alumine précipitées et ajoutant de l'azotate de baryte qui forme du vanadate de baryte insoluble.

L'auteur propose d'utiliser l'acide vanadique ainsi obtenu pour préparer une encre d'excellente qualité indiquée il y a longtemps déjà par Berzélius : cette encre s'obtient en dissolvant à froid, 1 partie d'acide pyrogallique, 3 parties de gomme en poudre et 3 parties de vanadate d'ammoniaque dans l'eau distillée.

Dosage direct de tous les éléments des matières organiques; par M. Al. Mitscherlich (2). — L'inconvénient de

(1) *Chemisches Centralblatt*, t. IV, p. 514.
(2) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VI, p. 1000.

la méthode d'analyse organique élémentaire exclusivement employée aujourd'hui est de ne donner le poids de l'oxygène que par différence, d'accumuler ainsi sur cet élément toutes les erreurs commises dans la détermination des autres, et par suite de ne donner aucun moyen de contrôle. Plusieurs chimistes ont cherché à instituer des méthodes susceptibles de déterminer l'oxygène en même temps que le carbone et l'hydrogène : dans ce but, M. Ladenburg a proposé comme agent comburant de la matière à analyser un mélange d'iodate d'argent et d'acide sulfurique, un dosage d'iode pouvant donner ensuite la quantité d'iodate réduit et permettant dès lors de calculer la quantité d'oxygène employée en outre de celle que contenait la matière analysée, pour transformer l'hydrogène et le carbone en eau et en acide carbonique.

M. Al. Mitscherlich étudie dans le même but une méthode basée sur cette propriété qu'a l'oxyde de mercure de brûler les matières organiques à une température inférieure à celle à laquelle il se dédouble en mercure et oxygène. Il pèse l'eau et l'acide carbonique formés après les avoir recueillis comme d'habitude ; de plus, il pèse le mercure ramené à l'état métallique et peut alors calculer la quantité d'oxygène contenue dans la matière analysée, le poids d'oxygène renfermé dans l'eau et dans l'acide carbonique étant égal à celui de l'oxygène uni au mercure dans l'oxyde de mercure primitif HgO plus celui de l'oxygène de la matière analysée.

L'appareil consiste en un tube ouvert aux deux bouts, rempli dans la plus grande partie de sa longueur par de l'oxyde de mercure et disposé sur une grille à gaz. On commence par chauffer l'oxyde jusqu'à ce qu'il prenne une coloration brune. Après avoir adapté à un bout du tube les appareils à eau et à acide carbonique, on introduit par l'autre extrémité la matière pesée dans une nacelle, et l'on ferme avec un bouchon muni d'un tube par lequel on dirige dans l'appareil un courant d'azote destiné à chasser l'air. Pendant la combustion le mercure vient se condenser dans un tube disposé à cet effet avant le tube à eau. A la fin de l'opération on chasse les gaz et le mercure réduit en faisant passer de nouveau de l'azote.

Lorsque les substances renferment du chlore, du brome ou de l'iode, ces éléments se combinent au mercure. Le phosphore

et le soufre donnent du phosphate et du sulfate de mercure qui restent mélangés à l'oxyde du tube et que l'on sépare par des lavages.

Sur un composé isomérique avec l'acide cyanhydrique; par M. O. LANGE (1). — Lorsqu'on expose au soleil pendant plusieurs mois, enfermé dans des tubes scellés, un mélange à parties égales d'acide cyanhydrique anhydre et d'épichlorhydrine, on remarque que le liquide noircit de plus en plus et finit par se solidifier. On arrive plus rapidement à effectuer la même transformation en chauffant les tubes pendant une quinzaine de jours vers 50°; à une température plus élevée l'action ne se produit pas. On mêle le contenu des tubes avec de l'eau et on l'agite avec de l'éther qui dissout la nouvelle combinaison formée et qui, après évaporation, l'abandonne sous forme de cristaux qu'on purifie par de nouvelles cristallisations dans l'eau et dans l'acool. Les cristaux purifiés sont rouge-bruns, grenats par transmission. A l'analyse ils donnent les mêmes résultats que l'acide cyanhydrique. Chauffés avec de l'eau, ils se détruisent en donnant des flocons bruns; chauffés seuls, ils se décomposent brusquement, avec une légère détonation et produisent des vapeurs à odeur d'acide cyanhydrique. L'hydrate de baryte les transforme en ammoniaque, acide carbonique et *glycocolle;* tout au moins le produit du traitement à la baryte, débarrassé de cet alcali par un courant d'acide carbonique et évaporé, donne un corps cristallisé présentant tous les caractères du glycocolle.

Les cristaux obtenus semblent, en résumé, être un polymère de l'acide cyanhydrique, ayant, d'après la dernière réaction, une molécule triple de celle de l'acide cyanhydrique $(C^2AzH)^3$. On pourrait en effet, dans cette hypothèse, expliquer la formation du glycocolle de la manière suivante :

$$(C^2AzH)^3 + 2BaO.HO + H^2O^2 = C^4H^5AzO^4 + BaO.CO^2 + 2AzH^3.$$

L'épichlorhydrine n'entrerait donc pas directement dans la réaction.

JUNGFLEISCH.

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VI, p. 95.

Le Gérant : GEORGES MASSON.

2233 Paris. — Imprimerie Arnous de Rivière, rue Racine, 26.

Mémoire sur le rôle du phosphore et des phosphates dans la putréfaction; par M. Jules Lefort (1).

L'Académie de médecine, dans sa séance du 20 janvier dernier, a soulevé incidemment, à l'occasion d'une communication récente de MM. Gosselin et A. Robin sur la fermentation ammoniacale de l'urine, l'une des questions qui, depuis plus d'un siècle, ont fourni le sujet de travaux aussi nombreux que contradictoires : c'est que l'explication rationnelle des phénomènes des fermentations, où s'accomplissent tout à la fois des faits physiologiques et des actions chimiques, est, ainsi que l'a dit si judicieusement notre honorable collègue M. Bouillaud, *aussi grosse que le monde.* Et comment en serait-il autrement? lorsqu'on sait, à l'avance, que les mutations qui interviennent sous l'influence des ferments sont la conséquence des grandes lois que la nature impose sans cesse aux êtres organisés et aux matières organiques.

Depuis un certain nombre d'années, le monde savant assiste, attentif, à des débats qui ne tarderont peut-être pas à soulever le voile qui couvre encore l'origine des ferments, et ce ne sera pas l'un des moindres titres de gloire de MM. Pasteur, Fremy et Trécul, d'avoir cherché à apporter la lumière là où existait la plus grande obscurité; aussi aujourd'hui toute remarque nouvelle, si minime qu'elle soit, sur l'un des points de la fermentation générale, peut-elle servir utilement de matériaux pour la construction d'un édifice qui trouve tant de peine à s'achever.

Dans le mémoire que j'ai l'honneur de soumettre au jugement de cette Académie, je n'accompagnerai pas partout mes devanciers : je ne demanderai pas, par exemple, au ferment d'où il vient, mais je m'informerai avec soin, en ce qui concerne la putréfaction, des moyens qu'il emploie pour se multiplier, et surtout de ce qu'il est capable de faire dans des circonstances données : c'est assez dire que je laisserai complé-

(1) Lu à l'Académie de médecine.

tement de côté toute question relative à la génération spontanée.

§ 1. — *Multiplication du ferment de la putréfaction.*

Les chimistes sont généralement d'accord pour considérer les phosphates, qui font toujours partie de la levûre de bière, comme indispensables pour l'accomplissement régulier de la fermentation alcoolique ; aussi M. Pasteur, qui a plus particulièrement étudié cette partie de la question, a-t-il admis que les phosphates étaient de véritables aliments pour les ferments, puisque, sans leur présence, les cellules ne pouvaient pas se former, et partant, la fermentation était incapable de s'établir.

Mais ce qu'on sait un peu moins aujourd'hui, c'est le rôle que jouent ces mêmes sels pendant la fermentation putride : ainsi, en ce moment, on se demande dans quelles limites les phosphates participent à la putréfaction : connaissant la facilité avec laquelle les infusoires des ferments absorbent l'oxygène, ces sels minéraux ne subissent-ils pas une réduction partielle, réduction qui se trouverait confirmée de prime abord par l'odeur fétide et la phosphorescence des matières organiques putréfiées? Tels sont les points que je me propose d'aborder dans ce travail.

Permettez-moi d'abord un très-court historique.

A l'époque où se discutait, dans cette enceinte, l'importante question de l'infection purulente, c'est-à-dire dans le courant de l'année 1871, M. Gosselin s'exprimait ainsi (1) : « Le fait de la coïncidence de l'ostéomyélite et de l'infection purulente s'étant trouvé pour moi hors de toute contestation dès 1855, il m'était permis de me demander pourquoi et comment l'ostéomyélite suppurante, et je tiens à ajouter suppurante aiguë, provoquait si souvent et si facilement l'infection purulente. Entraîné par mes opinions sur la septicémie, autorisé par ce qu'il y a de particulier dans la putrescence de la substance grasse de la moelle, par quelques expériences sur les animaux, consistant à placer sous leur peau des portions de moelle suppurée, j'ai expliqué cette coïncidence par le développement possible,

(1) *Bulletin de l'Académie de médecine*, t. XXXVI, p. 190, 1871.

aux dépens de la substance médullaire enflammée, suppurée et gangrenée, du poison septique dont l'absorption occasionne l'influence purulente. Je n'ai jamais entendu dire que la moelle eût seule la propriété de fournir ce poison, je reconnais que d'autres parties de notre organisme peuvent le fournir aussi lorsqu'elles entrent en suppuration. Mais je suis obligé d'admettre qu'aucun tissu ne jouit de cette propriété à un plus haut degré que celui de la substance médullaire des grands os de notre économie. »

Je reviendrai tout à l'heure sur l'explication du fait signalé par M. Gosselin.

En 1866, M. Collas, pharmacien à Paris (1), a montré que de la colle de poisson, dissoute dans l'eau, contenant une petite quantité de phosphate de chaux gélatineux en suspension, se putréfiait dans un temps beaucoup plus court que celle qui était normale. Ce chimiste a découvert en outre que de la viande fraîche de bœuf, hachée avec un peu de phosphate de chaux, était entrée en putréfaction après trente heures, tandis qu'une autre portion de viande non mélangée de ce sel n'avait subi la putréfaction que le septième jour.

Les expériences de M. Collas sont de la plus rigoureuse exactitude, ainsi que j'ai pu m'en assurer, en opérant, soit avec la gélatine, soit avec la chair des mammifères, qui sert de nourriture journalière à l'homme. De plus, j'ai reconnu que le phosphate de chaux activait davantage la fermentation putride que le phosphate de magnésie et les autres sels de cette nature. M. Pasteur a déjà constaté que le phosphate de magnésie employé seul ne donnait pas les mêmes résultats que la cendre de la levûre de bière : ce fait s'explique tout naturellement parce que celle-ci contient du phosphate de chaux, que les organismes inférieurs s'approprient pour se multiplier.

J'ai encore remarqué qu'avec les sels terreux, tels que les bicarbonates de chaux et de magnésie, le sulfate de magnésie et les nitrates de chaux et de magnésie, la putréfaction de la gélatine et des chairs musculaires n'était généralement pas accélérée, quelquefois même elle était un peu retardée. Dans tous les cas,

(1) *Moniteur scientifique* du docteur Quesneville, t. VIII, p. 365, 1865.

elle change un peu de nature, c'est ce que j'ai surtout observé avec le sulfate de chaux : ainsi la gélatine, absolument privée de sulfates et additionnée de phosphate de chaux, développe seulement une odeur comparable à celle des eaux marécageuses; mais si l'on y ajoute en plus un peu de sulfate de chaux, l'odorat et les réactifs y décèlent la présence du sulfhydrate d'ammoniaque ou d'un sulfure quelconque. C'est que dans cette dernière circonstance il s'est opéré une réduction partielle de l'acide sulfurique : je montrerai plus loin que les phosphates placés dans le même cas ne se réduisent jamais.

M. Collas considère donc, comme M. Pasteur, que si le phosphate de chaux active la putréfaction, c'est qu'il contient un des éléments nécessaires au développement des sporules suspendus dans l'air. Ces sporules, pénétrant partout, se fixent, dit-il, sur les surfaces humides, et facilitent, en donnant naissance aux mucédinées et aux microzoaires, la décompostion des matières animales.

Si cette théorie est exacte, et j'en suis convaincu à l'avance, les sécrétions normales de l'organisme les plus saturées de phosphates, comme l'urine, ne doivent pas se putréfier différemment des mêmes sécrétions dans lesquelles on a ajouté du phosphate de chaux; c'est précisément ce que j'ai observé : ainsi, lorsqu'on abandonne à l'air de l'urine normale additionnée de phosphate de chaux gélatineux, l'alcalinité du liquide ne se déclare pas plus vite qu'avec de l'urine qui n'a rien reçu. L'urine a donc naturellement assez de phosphate de chaux pour nourrir les microzoaires qui se développent ensuite au moyen des substances albumineuses.

D'autre part, si le phosphate de chaux est le principal agent de multiplication du ferment animal, les masses charnues qui contiennent le plus de ce sel doivent encore se décomposer plus vite que celles qui en renferment moins, ou bien dans lesquelles l'acide phosphorique est uni aux alcalis (potasse, soude); c'est encore ce que les usages ordinaires de la vie nous indiquent chaque jour. On sait en effet que, toutes choses égales d'ailleurs, la chair de poisson s'altère plus vite que la viande de boucherie. Or si, m'aidant des analyses de M. de Bibra, je compare la quantité et la qualité des cendres fournies par ces matières

alimentaires, je constate que 100 parties de cendres de perche et de carpe donnent 44,34 et 42,20 de phosphates terreux, tandis que le même poids de cendres de bœuf et de veau en fournissent seulement 20,60 et 16,40; mais par contre, la chair de ces mammifères est d'un tiers plus riche en phosphates alcalins que la chair des poissons.

J'ai dosé la proportion d'acide phosphorique combiné que contient la chair musculaire de certains poissons de mer, tels que la raie et le maquereau, et je dois dire que je l'ai toujours trouvée supérieure à celle qui existe ordinairement dans la chair des mammifères ; en voici quelques exemples empruntés à un autre travail entrepris à un point de vue différent (1) :

Acide phosphorique pour 100 *parties de chair fraîche.*

Raie	0,514
Maquereau	0,532
Bœuf (filet)	0,395
Veau (filet)	0,374
Porc (filet)	0,430

Ces expériences m'amènent à conclure, qu'indépendamment de l'organisation propre à son tissu, une chair musculaire quelconque, mammifère ou poisson, se décompose d'autant plus vite à l'air qu'elle est plus riche en phosphates.

Ainsi, le ferment animal a, comme le ferment végétal, un besoin indispensable de phosphates terreux, et surtout de phosphate de chaux, pour se multiplier, et ce besoin est tel que les microzoaires attaquent les phosphates les plus insolubles et les plus résistants. Voilà pourquoi la matière organique la plus rapprochée des os se putréfie plus vite que les parties charnues de l'organisme, suivant l'importante observation de M. Gosselin. Ce n'est pas parce que les os contiennent de la moelle que la putréfaction est plus active, la moelle est un composé d'acides gras et de glycérine qui ne subit pas, à proprement parler, la fermentation putride, mais c'est parce que la partie centrale de l'os, moins dense et plus facilement attaquable que le périoste, et, au contraire, plus riche en sub-

(1) *Société de médecine légale,* séance du 12 janvier 1874.

stance organique que ce dernier, d'après M. Fremy, cède plus aisément du phosphate de chaux au ferment.

Mais l'action du ferment animal sur les phosphates se borne-t-elle à une simple adjonction de ces sels dans l'organisation des infusoires? D'autre part, comme ces êtres microscopiques sont si avides d'oxygène, ne peuvent-ils pas réduire les phosphates, de manière à donner raison aux auteurs qui enseignent chaque jour que la putréfaction donne toujours naissance à de l'hydrogène phosphoré spontanément inflammable? C'est ce problème que je vais essayer de résoudre dans un deuxième paragraphe.

§ 2. — *Odeur alliacée et phosphorescence des matières animales putréfiées.*

Les rapports d'exhumation juridique et autres, signalent quelquefois une odeur spéciale, très-fétide, se rapprochant plus ou moins de celle de l'ail, que répandent les cadavres en putréfaction. D'autre part, les médecins et les chirurgiens surtout savent que cette odeur n'est pas seulement l'un des attributs de la mort, car l'ouverture, sur le vivant, de certains foyers purulents, laisse souvent sentir la même odeur, et récemment, M. Henri Roger, à l'occasion de la discussion (1) sur la thoracocentèse, dans cette Académie, mentionnait l'odeur alliacée que répandait le pus provenant d'une ponction dans la poitrine d'une malade affectée d'un pyopneumothorax spontané.

Enfin Liebig a indiqué depuis longtemps que pendant la putréfaction de la fibrine musculaire il se produit de l'hydrogène et un corps à odeur repoussante sur la nature duqnel ce chimiste ne s'explique pas.

Mais la phosphorescence des matières animales en décomposition est, à son tour, un phénomène qui n'offre pas moins d'intérêt, pour la marche de la putréfaction, que l'odeur alliacée dont je viens de parler. On sait, en effet, que la fermentation putride s'accompagne parfois d'une très-légère émission

(1) *Bulletin de l'Académie de médecine*, 2e série, t. XXXVII, p. 614, 1872.

de lumière de la substance, et dont la cause n'a pas été recherchée, du moins que je sache, par la voie de l'expérimentation.

Or, si l'on tient compte et de l'odeur alliacée et de la phosphorescence des matières animales en putréfaction, il n'est pas possible que l'on n'y soupçonne point déjà les effets d'une cause unique qui serait due à la présence d'un composé phosphoré quelconque. Mais jusqu'à ce jour on avait semblé admettre que l'odeur alliacée provenait de l'un des dérivés du soufre, l'hydrogène sulfuré par exemple, et que la phosphorescence avait pour origine la combinaison de l'hydrogène et du phosphore, qui s'enflamme spontanément à l'air. Tels sont les points que j'ai voulu éclaircir, et je vais commencer par la phosphorescence.

Avant toutes choses, j'ai dû me préoccuper de l'état du phosphore dans l'économie animale, et voici le résumé des expériences que j'ai faites à cet égard.

Lorsqu'on épuise par de l'eau distillée bouillante de la chair musculaire fraîche de bœuf, de veau, de mouton, de porc, de maquereau, de raie, de brochet ou de carpe, on obtient une décoction qui, convenablement rapprochée, filtrée et acidulée légèrement par l'acide acétique, précipite très-abondamment par l'acétate d'urane; c'est du phosphate d'urane.

D'autre part, si l'on reprend le résidu ainsi épuisé, et si on le détruit avec l'acide nitrique fumant, après l'avoir rapidement séché à l'étuve, on obtient une nouvelle liqueur qui, traitée comme la précédente par l'acétate d'urane, ne précipite généralement pas de phosphate d'urane.

On pourrait donc déjà affirmer que dans la chair musculaire des animaux, en général, le phosphore existe constamment à l'état de phosphates alcalins ou terreux; mais cette constitution n'est pas aussi simple. En effet, les analyses chimiques démontrent que l'organisme contient dans ses diverses parties, et surtout dans le cerveau, le sang et les muscles, une substance assez mal définie jusqu'à ce jour, mais qui possède certainement du phosphore à l'état de corps simple uni intimement avec la molécule organique; c'est le *protagon* qui a reçu encore, suivant les expérimentateurs, le degré de pureté, et les matières

où il a été observé, les noms de *lécithine*, de *cérébrote*, de *myélocome*, de *cérébrine*, etc., et qui est constitué par un alcaloïde animal phosphoré, la *névrine*, que la synthèse est parvenue à produire récemment de toutes pièces.

Dans l'hypothèse que la phosphorescence est due à la formation d'un phosphure d'hydrogène pendant la putréfaction, ce corps est-il produit par les phosphates normaux ou par le phosphore du protagon ? Voici la réponse à cette question.

Dans un flacon de verre fort, une bouteille ou une carafe de la contenance d'un litre environ, j'introduisais un poids de 150 à 200 grammes de la matière animale fraîche que je voulais faire putréfier. Mais afin de fixer les parties volatiles qui s'échappaient pendant la fermentation, j'adaptais à la bouteille, à l'aide d'un petit tube recourbé, un large tube en U contenant une solution étendue et neutre de nitrate d'argent. L'appareil était ainsi abandonné à lui-même à toutes les variations de la température ambiante, et cela pendant plusieurs mois et même des années entières. Par ce moyen, la fermentation putride se développait lentement, à l'abri du contact de l'air, d'une manière à peu près incessante, et tous les gaz venaient fixer sur l'argent les matières odorantes qu'ils entraînaient. J'avais donc ainsi la certitude que la réduction des phosphates normaux ou même accidentels ne serait pas contrariée par l'intervention de l'oxygène ambiant.

J'ai encore varié ce genre d'expérience, en plaçant sous une cloche de verre la matière animale dans une capsule spacieuse et, au-dessus de celle-ci, une autre capsule plus petite contenant également une solution de nitrate d'argent, afin de faire absorber la plus grande partie des gaz dégagés sous la cloche, à mesure de la production.

Ce dernier système a certainement pour effet d'activer davantage la putréfaction, parce qu'en soulevant la cloche de temps à autre on laisse facilement pénétrer l'air ambiant à mesure que l'oxygène est absorbé, ensuite on constate mieux l'odeur et la phosphorescence de la matière putréfiée; mais avec le premier appareil on saisit mieux, par le changement de niveau du liquide du tube en U, le moment où la matière organique absorbe de l'oxygène et celui, au contraire, où les

gaz se dégagent, en un mot les diverses phases de la putréfaction.

D'autre part, les gaz étant obligés de traverser la solution de nitrate d'argent, où ils se dépouillent de la plus grande partie de leurs principes odorants, l'opérateur ne se trouve pas exposé à l'odeur extrêmement fétide que répandent pendant un temps très-long, l'été surtout, des matières animales en putréfaction plus ou moins avancée. J'ai pu, de la sorte, multiplier à volonté mes expériences constamment à l'abri du contact de l'air, afin d'éviter la décomposition de l'hydrogène phosphoré dans le cas où il se serait formé, et conserver sans aucune gêne pour moi un certain nombre d'appareils pendant des années.

Voici, en général, la marche de la fermentation putride, soit dans un espace confiné, soit à l'air libre.

La première altération que subit la substance animale a pour but une absorption complète de l'oxygène qui l'environne, ce qui amène déjà une dissociation partielle des éléments constitutifs de la matière. Déjà les êtres microscopiques font sentir leur action, et bientôt la fermentation entre en scène avec tous ses pouvoirs de destruction. L'odeur de la substance commence à devenir désagréable, puis de plus en plus repoussante et fétide, parce que les gaz qui prennent insensiblement naissance, comme l'hydrogène et l'acide carbonique, sont surtout imprégnés de sulfhydrate d'ammoniaque.

C'est également dans la première phase de la décomposition putride, qu'en soulevant la matière avec une baguette, et en se plaçant dans l'obscurité, la vue décèle quelquefois une faible émission de lumière, et que l'odorat perçoit, rarement il est vrai, une odeur se rapprochant plus ou moins de celle de l'ail ou de l'hydrogène phosphoré.

L'intensité de tous ces phénomènes est, on le comprend déjà, sous la dépendance des agents chimiques et physiques extérieurs, de la durée, du milieu et surtout de la nature de la matière animale en voie de décomposition spontanée. Il n'est peut-être pas deux matières organiques, même celle appartenant à un même animal, qui se décomposent d'une manière absolument identique. Voilà pourquoi la phosphorescence et l'odeur alliacée ne sont pas constantes.

A mesure que la fermentation s'active, on voit la solution de nitrate d'argent noircir, en même temps qu'il se forme un précipité mixte composé de sulfure et de carbonate d'argent; c'est qu'en effet les gaz formés par la putréfaction sont surtout saturés de sulfhydrate et de carbonate d'ammoniaque; et la preuve que ces sels sont les principes odorants essentiels des matières animales putréfiées, c'est que lorsque les gaz hydrogène et carbonique, qui les ont entraînés mécaniquement, ont traversé la solution de nitrate d'argent, ils n'ont presque plus d'odeur.

Après plusieurs mois de putréfaction, surtout si les appareils sont exposés dans des endroits chauds, à l'étuve ou à la température des jours d'été, par exemple, on remarque, en renouvelant de temps à autre les tubes à nitrate d'argent, que tout le soufre de la substance animale a été éliminé, et alors la solution métallique ne contient plus qu'un dépôt de carbonate d'argent dont la formation peut se prolonger pendant des années entières si l'air intervient de temps à autre, en raison de la quantité considérable de carbone de la substance organique; c'est que, malgré l'absence du soufre, la fermentation putride, en se modifiant un peu, a continué son œuvre de destruction et qu'il s'est formé surtout du carbonate d'ammoniaque. Pour prouver que les choses se passent bien ainsi, il suffit de faire putréfier de la gélatine absolument privée de sulfate et de soufre avec du phosphate de chaux afin de multiplier le ferment. On obtient dans ce cas, et en obligeant les produits volatils à traverser une solution de nitrate d'argent, uniquement du carbonate d'argent, et *jamais de phosphure* ou de *phosphate d'argent*. Le liquide essayé, à son tour, par le bichlorure de mercure et le nitrate d'argent, n'indique pas la plus légère trace d'hypophosphite ou de phosphite de chaux, ce qui prouve évidemment qu'il n'y avait pas eu de réduction du phosphate de chaux par la gélatine putréfiée.

J'ai soumis à la fermentation putride un grand nombre de matières organiques provenant des mammifères les plus divers, ainsi que de poissons d'eau douce et d'eau de mer, et les précipités d'argent que j'en ai retirés ne contenaient *jamais un composé phosphoré quelconque.*

La fermentation butyrique elle-même qui s'accompagne toujours, comme on sait, d'une quantité considérable de gaz hydrogène, ne donne jamais naissance à un composé phosphoré volatil, qu'il y ait ou qu'il n'y ait pas de phosphate de chaux.

Mais alors, la putréfaction ne donne donc pas lieu à de l'hydrogène phosphoré, comme on le croit encore aujourd'hui, et la phosphorescence des matières animales putréfiées a donc une autre origine que celle de l'hydrogène phosphoré spontanément inflammable?

Je sais bien que depuis les belles expériences de M. P. Thenard le phosphure d'hydrogène qui s'enflamme spontanément à l'air, et qui a pour formule chimique PhH^2, est reconnu comme un corps liquide, et l'on peut supposer qu'il est resté dans la masse putréfiée. Mais pourquoi ce dérivé du phosphore ne se forme-t-il pas dans la gélatine pure additionnée de phosphate de chaux, ni dans les produits des matières animales très-phosphatées qui ont perdu préalablement tout leur soufre à l'état de sulfhydrate d'ammoniaque pendant la première période de la putréfaction? C'est que le soufre est l'élément essentiel de la phosphorescence putride, ainsi que je vais le montrer maintenant.

Et d'abord, j'ai dû me demander si le sulfhydrate d'ammoniaque fourni par la fermentation putride provenait de sulfates ou du soufre contenus dans les matières organiques azotées du règne animal. Pour résoudre ce problème, j'ai fait subir aux différentes chairs musculaires dont j'ai cité précédemment les noms les mêmes opérations que pour la recherche des phosphates dans ces substances, et je dois dire que c'est tout le contraire que j'ai obtenu. Ainsi, les décoctions aqueuses des chairs musculaires des mammifères et des poissons ne précipitent avec le chlorure de baryum acidulé que des traces impondérables de sulfate de baryte, résultat signalé déjà par Berzélius et Liebig; mais si l'on sèche le résidu épuisé par l'eau, et si on le détruit par l'acide nitrique fumant, le chlorure de baryum en précipite du sulfate de baryte (1).

(1) Afin d'empêcher la volatilisation d'une partie de l'acide sulfurique pendant la concentration de la liqueur acide, on y ajoute préalablement quelques grammes de nitrate de potasse.

J'ai dosé ainsi le soufre dans un grand nombre de matières animales alimentaires, et j'ai trouvé que 100 parties de chair fraîche contenaient en moyenne 0,1 seulement de ce métalloïde, et je ne crois pas que le phosphore du protagon y soit en proportion plus considérable.

Le soufre se rencontre donc toujours dans les chairs musculaires des animaux à l'état de corps simple, et engagé dans la molécule organique avec le carbone, l'hydrogène, l'azote et l'oxygène. Je n'ai pas besoin de rappeler ici que la fibrine, ainsi du reste que les diverses variétés d'albumine, est considérée comme un composé sulfuré, et ensuite avec quelle facilité ce corps simple se sépare de l'albumine animale pour peu qu'elle soit altérée : témoin le blanc d'œuf.

C'est donc parce que le soufre de la fibrine et le phosphore du protagon, l'un et l'autre mis à l'état naissant, forment du phosphure de soufre, que la substance organique altérée devient quelquefois phosphorescente et qu'elle répand l'odeur d'ail. Je n'apprendrai rien de nouveau ici en disant que les phosphures de soufre, étudiés par Berzélius sont, comme le phosphure d'hydrogène, spontanément inflammables; des composés fixes, tantôt solides, tantôt liquides; extraordinairement fétides; lumineux, du moins quelques-uns, dans l'obscurité à l'abri du contact de l'air; très-vénéneux et enfin très-rapidement décomposables, avec émission de lumière par l'oxygène ambiant, les corps poreux, etc.

La constitution de la matière animale fraîche rend, du reste, un compte parfait de cette découverte, car voici la réaction qui s'opère pendant le premier moment de la fermentation putride.

Aussitôt que les éléments de la fibrine et du protagon se dissocient, et que le soufre et le phosphore jusque-là à l'état de pénétration intime et comme enlacés l'un dans l'autre se révivifient, ainsi qu'on le disait jadis, leur combinaison s'effectue; de là l'odeur qui se communique parfois aux produits putréfiés; mais comme ce phosphure de soufre est très-instable, il se décompose dès qu'il reçoit le contact de l'air et de l'eau avec émission de lumière, en se convertissant en acide sulfhydrique et en acide phosphoreux ou phosphorique. C'est dans

cette condition que la phosphorescence, dont l'existence est toujours d'une courte durée, et qui est aussi très-faible, se fait remarquer. Une fois le phosphore du protagon converti en acide du phosphore par suite de la décomposition du phosphure de soufre, la phosphorescence ne se produit plus, parce que cet acide n'est pas susceptible d'être désoxygéné par la putréfaction. C'est ainsi qu'on explique pourquoi la phosphorescence animale n'a lieu que dans les premiers temps de la fermentation putride (1). Maintenant si la phosphorescence ne se fait pas toujours remarquer pendant la putréfaction, cela vient sans doute de ce que la fibrine et le protagon ne se dissocient pas dans le même instant.

Dans l'organisme vivant, le phosphore et le soufre doivent se combiner d'autant mieux que l'altération du tissu a lieu à l'abri du contact de l'air; aussi, ne serais-je pas surpris d'apprendre que l'odeur alliacée qui est propre, non-seulement au phosphore libre, mais encore à plusieurs de ses dérivés, comme les sulfures, etc., se fait davantage remarquer dans le pus des foyers sous-cutanés que dans le pus des plaies vives.

Au point de vue de la pathologie générale, et en particulier

---

(1) Mais ici j'ai dû me demander si la matière phosphorescente des chairs putréfiées n'avait pas quelque rapport avec celle qui a été indiquée dans ces derniers temps par un chimiste anglais, M. Phipson.

On sait, en effet, que M. Phipson a trouvé sur la peau d'une raie une substance huileuse non phosphorée, luisant sous l'eau, qu'il a également constatée dans le corps de certains insectes vivants très-phosphorescents. M. Phipson lui a donné le nom de *noctilucine*, et il croit qu'elle est la même que celle qui rend phosphorescents tous les animaux morts ou vivants, et même les substances végétales.

Je ne crois pas que ce phénomène lumineux puisse être ainsi généralisé, car il peut tenir à des choses diverses, parmi lesquelles l'électricité ne demeure peut-être pas absolument étrangère. Quoi qu'il en soit, et en ce qui concerne spécialement les matières animales en putréfaction, j'ai cherché à isoler dans son plus grand état de pureté la noctilucine des chairs de mammifères et de poissons en décomposition avancée, et constamment le produit que j'en ai extrait renfermait une quantité plus ou moins appréciable d'un composé phosphoré et de plus n'était pas lumineux. D'où j'en ai tiré la conséquence que la noctilucine n'était pas la même substance qui rendait faiblement lumineuses les matières animales putréfiées. Du reste l'intensité de ces deux phénomènes lumineux ne se compare pas.

de l'hygiène et de la chirurgie, je ne voudrais pas attacher à ces expériences une importance plus grande qu'elles méritent; ainsi, il ne faudrait pas croire que je considère la formation spontanée du phosphure de soufre comme le poison qui engendre pendant l'infection purulente la septicémie; les expériences m'ont trop bien montré que le phosphure de soufre n'a pas assez de stabilité pour que le pus imprégné de ce produit le conserve longtemps avec ses propriétés toxiques; je signalerai seulement, en passant, que les agents dits antiseptiques, tels que les sels de plomb, les chlorures de soude et de chaux, le permanganate de potasse, le charbon, etc., qui détruisent si bien les effets de la fermentation putride, et que l'on utilise chaque jour pour le pansement des plaies, décomposent aussi très-rapidement le phosphure de soufre et l'empêchent même de se former.

Mais sans mettre le phosphure de soufre sur le même rang que la sepsine, ce poison aussi subtil que problématique, du moins jusqu'à présent, il ne serait pas impossible qu'en raison même de ses propriétés éminemment toxiques, il fût la cause des accidents qu'occasionne parfois l'ingestion de certains aliments conservés et plus ou moins altérés par un commencement de putréfaction : je veux parler des poissons salés, de la viande de charcuterie, et en particulier des boudins, des saucisses, du fromage d'Italie, etc. Ce qui confirmerait mon opinion, c'est que tous les auteurs qui se sont occupés de ce sujet, au point de vue chimique, ont attribué les accidents produits par ces matières alimentaires altérées, à la présence d'une substance très-fétide, mais qui n'a pas été isolée. Ce n'est là, je l'avoue, qu'une simple hypothèse, mais on reconnaîtra sans peine qu'elle se concilie parfaitement avec les faits qui précèdent et avec ceux observés depuis longtemps déjà par M. W. Hanckel (1). Ce chimiste a montré, en effet, par des expériences très-curieuses, que la phosphorescence des matières animales était plus fréquente et plus intense avec la viande de charcuterie et les poissons conservés qu'avec la chair musculaire des mammifères; qu'elle se produisait seulement lorsque

(1) *Presse scientifique des deux mondes*, t. II, p. 26, 1862.

l'air intervenait; et enfin qu'elle n'avait plus lieu lorsque la putréfaction était trop avancée. Ne sont-ce pas là les preuves de la formation et ensuite de la décomposition rapide du phosphure de soufre?

Mais où le doute n'est plus possible, c'est lorsqu'il s'agit de préciser le rôle que, dans des circonstances données, les phosphates normaux de l'organisme jouent pendant que les chairs vivantes sont mises à nu, et qu'elles sont le siége d'une putréfaction active. Je me permettrai d'insister particulièrement sur ces observations, parce que je les considère comme très-importantes pour l'art médical, et ensuite parce qu'aucun auteur n'en a fait mention, du moins que je sache.

D'après une analyse que j'ai faite, la chair musculaire de l'homme (masse charnue de la fesse) contient 0,179 d'acide phosphorique pour 100 parties de substance fraîche, qu'à l'exemple de M. William Marcet, je crois à l'état de phosphate de potasse (1); or si, par une cause ou par une autre, cet acide se transformait en sel calcaire, ce serait 0,321 de phosphate de chaux qui, dans un foyer purulent, ne manquerait certainement pas d'augmenter la proportion du ferment et par conséquent d'activer la décomposition des tissus. Je dis plus, une partie seulement de ce phosphate de potasse normal se convertirait en phosphate de chaux, qu'elle serait encore très-suffisante pour raviver une putréfaction qui aurait de la tendance à disparaître. En voici la preuve.

J'ai pris deux parties égales de la chair musculaire en question, et l'une a été additionnée d'un millième de phosphate de chaux délayé dans un peu d'eau, tandis que l'autre est restée normale. En abandonnant ces deux échantillons à la température ambiante de 15 a 18° + 0 seulement, celui qui était imprégné de phosphate de chaux répandait avant le troisième jour une odeur très-fétide, et l'échantillon qui n'avait rien reçu avait une odeur bien moins putride le sixième jour. Que serait-ce donc si, au lieu de chair morte, j'avais opéré avec de

(1) Je n'ai pas besoin de faire remarquer que la proportion des phosphates varie avec la nature des tissus et des sécrétions de l'organisme animal.

la chair vivante ayant déjà une température naturelle qui facilite par elle-même la putréfaction?

Du moment que le phosphate de chaux est à peu près à un foyer de suppuration ce que l'oxygène est à un foyer de carbone enflammé, c'est-à-dire un véritable agent de désorganisation du tissu musculaire, la médecine a donc le plus grand intérêt à l'éloigner de ses opérations, et, à cet égard, je signalerai la qualité des eaux qui servent ordinairement aux pansements et aux lavages des chairs mises à vif. Ainsi, je pense qu'aucun lavage de plaie ne devrait se faire avec de l'eau ordinaire qui renferme toujours des proportions plus ou moins notables de sels de chaux (sulfate et bicarbonate), parce que, pendant les réactions multiples qui interviennent entre les phosphates alcalins de l'organisme et ces sels calciques, il peut se produire du phosphate de chaux qui se fixe sur la chair dénudée en couche extrêmement mince par l'évaporation spontanée du liquide, et M. Pasteur nous a appris depuis longtemps combien il faut peu de ce sel pour multiplier le ferment alcoolique. Ce n'est pas tout. On sait encore que dans la chair musculaire la quantité de phosphate de magnésie est assez notable et que ce sel n'est pas sans quelque action sur l'organisation des vibrions, ainsi que je l'ai rappelé plus haut. Il y a donc un intérêt réel à empêcher sa formation au moyen des phosphates alcalins de l'organisme et des sels magnésiens que les eaux ordinaires renferment constamment.

En résumé, la chimie enseigne que, pour la pratique de la chirurgie, l'eau distillée est préférable à l'eau ordinaire toutes les fois qu'on veut empêcher la multiplication du ferment animal et partant la formation rapide du pus. A défaut d'eau distillée, comme pour les armées en campagne par exemple, l'eau de neige, de glace ou de pluie devrait remplacer les eaux courantes ou stagnantes, et surtout les eaux de puits qui sont toujours plus ou moins calcaires et magnésiennes.

(La fin prochainement.)

Sur les propriétés et la préparation du silicate de potasse destiné aux usages chirurgicaux; par M. Jules Regnauld.

Les solutions de silicate de potasse ont acquis une notable importance, au point de vue industriel, depuis les travaux de M. Kulmann sur la *silicatisation*, c'est-à-dire sur la transformation des calcaires poreux en pierres résistantes. Ces dissolutions concentrées possèdent la propriété de sécher rapidement à l'air lorsqu'on les étend en couches minces et d'abandonner, par leur évaporation, une sorte d'enduit solide, amorphe, continu, très-propre à réunir entre elles les surfaces de deux solides juxtaposés.

Dans ces dernières années, la chirurgie a mis à profit les qualités adhésives de ces liquides pour obtenir des appareils inamovibles au silicate de potasse remplaçant les bandages amidonnés, dextrinés et plâtrés destinés à la contention des fractures. La première idée de cette utile application appartient à un médecin français M. le D[r] Michel (de Cavaillon) qui, en février 1865, présenta à la Société médicale de Vaucluse un appareil silicaté expérimenté sur lui-même. Les droits de cet honorable praticien ne sauraient être contestés puisque sa présentation publique à une société savante devance de quelques mois les mémoires des chirurgiens étrangers (professeurs Such de Vienne et Angelo Minich de Venise), qui, sans connaître son travail, ont également préparé des bandages au silicate de potasse.

Les principaux avantages du silicate de potasse énoncés par M. le D[r] Michel ont été confirmés par MM. Pamard (d'Avignon) et Espagne (de Montpellier); ils ont été discutés avec beaucoup de soin et appuyés d'intéressantes expériences par le D[r] Henri Gaye, dans une thèse soutenue devant la Faculté de Paris (1868) (1). Nous résumerons en quelques lignes les résultats des recherches expérimentales de MM. Gaye et Espagne : 1° Au point de vue de la *légèreté*, les appareils si-

(1) *Journal de pharmacie et de chimie*, 4e série, t. XIII, p. 122.

licatés l'emportent, toutes choses étant égales d'ailleurs, non-seulement sur les bandages plâtrés dont le poids est relativement énorme, mais sur les appareils dextrinés dans le rapport de 68/119, et sur les amidonnés dans le rapport de 68/85. — 2° Leur *résistance* à la déformation par traction ou compression est supérieure à celle du bandage amidonné dans le rapport de 70/5, dextriné 25/5 et plâtré 12/5. — 3° La solidification du plâtre est extrêmement rapide; c'est à la fois un avantage thérapeutique et une difficulté opératoire; au point de vue de la vitesse de solidification, le silicate de potasse ne peut pas entrer en comparaison. Les expériences de M. Gaye montrent que l'appareil silicaté, toutes les conditions extérieures restant identiques, sèche et se solidifie plus rapidement que le bandage amidonné dans le rapport de 48/5 et que le dextriné dans le rapport de 30/5. Cet expérimentateur fait également ressortir les avantages relatifs à l'économie, à la commodité d'application et enfin à ce qu'on peut nommer la beauté et la correction du bandage obtenu.

Il n'est plus besoin aujourd'hui de plaider en faveur de cette substance, car l'emploi du silicate de potasse s'est généralisé et la plupart des chirurgiens l'ont peu à peu adopté de préférence à la dextrine. Ce fait est démontré par la comparaison des quantités de ce médicament que la Pharmacie centrale a délivrées dans les services hospitaliers depuis 1865, époque de son apparition; voici ces nombres : (1865) — 10 kil.; (1866) — 21 kil.; (1867) — 196 kil.; (1868) — 1,100 kil.; (1869) — 1,664 kil.; (1870) — 1,342 kil; (1871) — 1,208 kil.; (1872) — 1914 kil.; (1873) — 2,223 kil. Pendant la même période la consommation de la dextrine tombait dans nos hôpitaux de 402 kil. à 55 kil.

Solution officinale de silicate de potasse. — La solution de silicate de potasse destinée aux usages chirurgicaux est incolore, visqueuse, elle doit marquer 33° Baumé = 1,283 Dens. MM. Espagne et Gaye ont noté que le silicate fourni par l'industrie est généralement préférable à celui qu'ils ont fait préparer par les procédés indiqués dans les ouvrages de chimie. A une époque où l'influence fâcheuse qu'exerce le silicate de soude sur les propriétés adhésives du silicate de potasse était ignorée,

nous avons préparé du silicate de potasse marquant 33° B. en chauffant fortement du carbonate de potasse purifié du commerce avec du sable de verrier blanc et très-pur; les proportions avaient été choisies de façon à obtenir une sorte de verre soluble dans l'eau à la température de l'ébullition. La réaction extrêmement alcaline du liquide et son action presque caustique me fit penser à introduire dans la liqueur bouillante toute la silice hydratée qu'elle pouvait dissoudre; malgré sa viscosité, ce liquide était inférieur par ses propriétés adhésives au silicate industriel. Il semblait qu'une quantité considérable d'acide silicique se fût dissoute sans se combiner à l'alcali, et la matière sèche se désagrégeait en une sorte de substanee solide, granuleuse et dépourvue de cohésion.

M. Kulmann, consulté par moi sur les meilleures proportions à employer pour obtenir un silicate de potasse aussi peu alcalin que possible et donnant un vernis continu et adhérent, a bien voulu me donner la formule suivante : carbonate de potasse pur du commerce 42; sable fin blanc 77. Ce savant industriel ne m'a pas fourni de renseignements sur la durée du chauffage au creuset, ni sur l'intensité du feu, ni sur les quantités d'eau nécessaires pour opérer la dissolution. Il m'a seulement signalé la difficulté que présente la concentration du silicate de potasse au delà de 35° B. Tous ces essais m'ont conduit à reconnaître que les produits préparés en petit avec les moyens de chauffage et de dissolution ordinaires sont réellement inférieurs au silicate de potasse pur de l'industrie, sous le rapport : de l'alcalinité, de la dessiccation, de la solidification et enfin de la résistance à la traction et à la compression. Cette anomalie apparente s'explique par les documents que je dois à l'obligeance de M. Boissi, chef d'une fabrique importante de silicates alcalins. Grâce à des dosages convenables et à un procédé spécial de dissolution du silicate de potasse, il obtient régulièrement un produit dont les qualités adhésives m'ont frappé, et ont été reconnues par plusieurs chirurgiens des hôpitaux, en particulier par M. le professeur Broca qui, sur ma demande, a fait des essais comparatifs dans son service de clinique.

Il résulte des notes inédites qui m'ont été communiquées par MM. Boissi et Barthelet que la densité de la solution de sili-

cate de potasse pur ne doit pas dépasser 33° B. = 1,283 Dens. et que lorsqu'elle atteint 35° B. = 1,306 Dens., elle est tellement visqueuse qu'elle cesse de couler à une température inférieure à + 20°, et ne peut pas être employée en hiver. L'excès de densité des liqueurs fournies par l'industrie à 35° B. et même à 40° B. = 1,366 Dens. résulte de l'addition d'une proportion plus ou moins considérable de lessive de soude, pendant la concentration du silicate de potasse. Cette soude diminue la valeur vénale du produit, augmente d'une façon nuisible la causticité et atténue le pouvoir adhésif qui est, pour la chirurgie, sa qualité maîtresse.

De ces faits, il est permis de conclure, au point de vue pratique, que l'on doit considérer comme mélangées de soude caustique ou de silicate de soude les solutions de silicate de potasse marquant de 35 à 40° B., lorsqu'ils restent liquides et coulants à des températures inférieures à + 20°. L'action négative du silicate de soude sur les propriétés adhésives du silicate de potasse explique les insuccès et les plaintes des chirurgiens auxquels on délivre quelquefois de prétendus silicates de potasse, marquant 40° et même 45° B., falsifiés par des proportions énormes de silicate de soude qui donnent à un mélange sans valeur l'apparence d'un liquide riche en principe adhésif. Ainsi donc, non-seulement la mesure de la densité est un moyen d'essai insuffisant, mais on peut même dire que passé une certaine limite, elle avertit que la liqueur est falsifiée.

Une analyse complète d'un mélange des deux silicates alcalins est longue et délicate; aussi croyons-nous que le procédé de M. Personne (*Journal de pharmacie et de chimie*, 4° série, tome XIII, p. 122) ne doit jamais être omis comme moyen rapide et de facile exécution dans une pharmacie. On se rappelle qu'il est fondé sur l'insolubilité presque complète du bitartrate de potasse dans l'alcool hydraté et sur la notable solubilité du sel sodique correspondant. Nous recommanderons d'employer concurremment un genre d'expérience fort simple que nous mettons depuis longtemps en usage à la Pharmacie centrale. Une bande à pansement de 50 centimètres de longueur est plongée dans la liqueur et ensuite légèrement comprimée entre les doigts de façon à ce qu'elle reste simplement imprégnée de

la solution. Cette bande est contournée plusieurs fois sur elle-même autour d'un mandrin cylindrique en bois de 5 centimètres environ de diamètre, et le tout est abandonné dans une pièce à température modérée. On juge ainsi facilement du temps nécessaire à la dessiccation complète et à la solidification du silicate. Le pouvoir adhésif s'apprécie également par la résistance que l'on éprouve à arracher les différents tours de la bande. Dans le cas où plus de précision serait indispensable, on pourrait estimer numériquement, par comparaison avec un silicate de potasse pur, la durée de la solidification dans une étuve portée à la température constante de 38°. La mesure de la résistance à la traction s'exécuterait en notant les poids nécessaires pour détacher des bandes imprégnées d'une quantité identique de silicate et collées sur un même nombre de centimètres carrés d'une surface lisse de bois.

Le mélange de faibles proportions de silicate de soude au silicate de potasse modifie peu son pouvoir adhésif et n'a pas, en conséquence, de grands inconvénients. Mais dès que le rapport du premier au second atteint 1/15, la résistance à la traction est profondément modifiée et elle décroît rapidement pour des doses plus fortes.

Le silicate de potasse étant supposé pur, c'est-à-dire ne renfermant que des traces de sels étrangers, son pouvoir adhésif dépend : 1° de la richesse en acide silicique du silicate solide qui sert à préparer la solution; 2° de la concentration du liquide. MM. Boissi et Barthelet ont reconnu expérimentalement que moins le silicate solide qu'il s'agit d'attaquer par l'eau est alcalin, plus on arrive aisément à remplir ces deux conditions fondamentales du produit adhésif destiné à la chirurgie. Ainsi que nous l'avons dit plus haut, à propos de nos essais personnels, ils ont constaté qu'en opérant sur de petites quantités de matières, avec les moyens ordinaires de chauffage usités dans nos laboratoires, et à l'aide des doses indiquées dans les traités généraux, on obtient des silicates trop alcalins et fournissant des solutions vraiment caustiques.

Après de nombreux essais exécutés sur une grande échelle, MM. Boissi et Barthelet se sont arrêtés à la fabrication d'un verre contenant seulement 30 p. 100 de potasse et obtenu par la

réaction de 63 *parties de sable de Fontainebleau blanc, fin et sec* sur 33 *parties de carbonate de potasse purifié marquant* 78° *alcalimétriques.*

L'opération s'exécute dans un four à réverbère de forme elliptique où l'on chauffe *au rouge blanc* pendant quatre heures 960 kilog. de mélange, 630 kilog. sable et 330 kilog. carbonate. On obtient ainsi 845 kilog. d'un verre transparent, très-homogène, incolore ou offrant une teinte légèrement ambrée. Ce verre potassique est très-peu soluble dans l'eau bouillante, et l'on ne peut le dissoudre à + 100° qu'en le laissant longtemps en contact avec de grandes proportions d'eau, qui ont le double inconvénient d'amener son dédoublement en alcali et en silice soluble, et de nécessiter des frais considérables d'évaporation. MM. Boissi et Barthelet ont eu recours à un artifice intéressant et original pour opérer la dissolution de ce verre et éviter la dissociation de ses éléments constituants. Les fragments de verre grossièrement broyés sont introduits, avec la quantité d'eau nécessaire pour obtenir une dissolution marquant 33° à 35°B, dans un digesteur en fer à très-haute pression. Il importe de se servir d'eau aussi pure que possible et de la débarrasser avec soin des sels calcaires donnant naissance à du silicate de chaux insoluble qui, par sa présence, rend les solutions de silicate de potasse plus ou moins troubles et opalescentes. Sous l'influence de la température élevée qu'atteint le mélange, le pouvoir dissolvant de l'eau s'accroît de telle façon que le silicate potassique se dissout intégralement; et, fait remarquable, le sel ne se dédouble pas et ne subit aucune modification apparente dans sa constitution. Nous ne donnerons pas, quant à présent, la théorie probable de cette curieuse influence de l'eau surchauffée; qu'il nous suffise, en exposant ces méthodes spéciales, de leur attribuer la véritable cause de la supériorité des produits ainsi obtenus sur les verres très-alcalins, solubles à basse température dont le mode de préparation est succinctement décrit dans les ouvrages classiques.

La difficulté de préparer dans nos laboratoires les solutions concentrées de silicate de potasse et l'absence de renseignements précis dans les traités généraux de chimie m'ont conduit à publier cette note, qui peut-être aura quelque intérêt pour nos

confrères et leur évitera d'inutiles recherches bibliographiques ou expérimentales.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

Modes de production du phosphore noir;
par M. E. Ritter.

M. Thenard, qui a signalé, le premier, la production du phosphore noir, avait annoncé que certaines variétés de phosphore du commerce ne devenaient noires, lorsqu'on les trempait après avoir été chauffées à $+70^\circ$, qu'après avoir été distillées à plusieurs reprises. Un grand nombre d'expérimentateurs ont mis en doute les résultats obtenus par le savant français. Les faits qui suivent expliqueront ces divergences.

On obtient toujours du phosphore noir, en suivant le procédé indiqué par M. Thenard, quand le phosphore est *arsenical;* il m'a été impossible depuis dix ans de reproduire cette modification avec le métalloïde que je trouvais dans le commerce de Strasbourg; des échantillons préparés vers 1830 m'en ont toujours donné. La modification se produit souvent spontanément, quand, dans la préparation de l'acide phosphatique, le phosphore fond et se trempe dans l'acide phosphatique déjà accumulé dans le vase inférieur; un phosphore non arsenical ne se colore, dans ce cas, qu'en brun.

On peut communiquer au phosphore pur la propriété de devenir noir par la trempe, en le fondant sous une solution d'acide arsénieux, d'acide arsénique, d'acide phosphatique arsenical, et en le laissant séjourner de douze à quarante-huit heures; l'addition d'acide chlorhydrique semble hâter l'opération; la distillation du phosphore avec de l'arsenic métallique ne m'a pas réussi.

Le phosphore, qui a ainsi macéré, devient presque toujours noir au premier essai; souvent, au contraire, il reste jaune et ne devient noir que lorsqu'on le chauffe et le trempe à diverses reprises.

Le phosphore noir, vu en couches minces, est translucide et représente l'aspect d'un verre recouvert d'un crêpe un peu serré; il fond, quand on le chauffe, en un liquide incolore, qui se solidifie avec l'aspect du phosphore ordinaire, quand le refroidissement est lent; l'oxydation lente à l'air humide le transforme en acide phosphatique arsenical dans lequel flottent des particules noires. Ces dernières, bien lavées, retiennent toujours un peu de phosphore; mais les analyses que j'ai faites des produits obtenus dans diverses opérations n'ont fourni que des résultats peu comparables.

Le composé noir brillant, isolé par le sulfure de carbone, a une composition plus stable; les chiffres obtenus se rapprochent de ceux que donnerait la formule As^2Ph.

1	2	3	Calculé.
18,35	»	19,21	18,03
79,13	78,40	78,31	81,96

Ce composé est noir et brillant, mais il ne tarde pas à brunir au contact de l'air, et l'eau dans laquelle il séjourne ne l'aide pas à jaunir, quand on la traite par de l'hydrogène sulfuré; l'oxydation porte surtout sur l'arsenic, car l'analyse du produit 1, faite trois mois après sa conservation dans un flacon rempli d'eau et bouché, n'a plus fourni que 74 p. 100 d'arsenic.

Il suffit d'une quantité très-faible de phosphure d'arsenic pour communiquer au phosphore la propriété de devenir noir : cela ressort des chiffres qui suivent et qui indiquent la quantité pour 100 de composé noir, isolé par le sulfure de carbone :

Phosphore du commerce.	Phosphore pur	Ayant séjourné
0,83	0,53	dans une solution chlorhydrique d'acide arsénieux.
0,52	0,48	dans une solution d'acide phosphatique arsénical.
0,26	0,43	dans une solution d'acide arsénique.
	0,18	dans une solution d'acide arsénieux.

Les deux expériences qui suivent démontrent bien que c'est à ce phosphure d'arsenic qu'est due la coloration du phosphore.

Première expérience. — La solution du phosphore noir décantée de la poudre noire insoluble (le dépôt se fait avec len-

teur) fournit par l'évaporation dans un courant d'acide carbonique un phosphore qui est laiteux quand il est fondu sous l'eau, mais ne devient pas noir quand on le trempe.

Seconde expérience. — L'opération précédente est assez fastidieuse; la suivante est plus facile à réaliser. On fond sous l'eau le phosphore dans un tube étranglé au quart inférieur, et on le maintient en fusion à + 50°, pendant huit à dix heures, dans une étuve à air chaud; on s'arrange de manière que le refroidissement soit très-lent et l'on obtient le lendemain, en brisant le tube à l'étranglement, du phosphore devenant noir dans le quart inférieur et du phosphore ordinaire dans la partie supérieure.

La production du phosphore noir n'est pas due à une modification allotropique, mais à du phosphure d'arsenic, qui se sépare lorsqu'on le trempe, par un phénomène de liquation; c'est un fait que l'on peut rapprocher de ceux auxquels Tyndall a donné naissance en projetant un corps très-divisé dans un liquide qui va se solidifier.

S'il en est ainsi, d'autres substances que l'arsenic doivent produire le même phénomène. J'ai obtenu en effet du phosphore noir en trempant du phosphore non arsenical, qui avait séjourné dans une solution cuivreuse; la production du phosphore noir par l'addition de mercure (procédé de M. Blondlot) peut s'interpréter, je crois, de la même manière.

Conclusions. — La couleur de la variété de phosphore dite noire n'est due qu'à la présence de métaux ou de métalloïdes étrangers; c'est l'*arsenic*, qui, dans le phosphore du commerce, détermine l'apparition du phénomène par suite d'une séparation d'un phosphure d'arsenic; il n'existe pas de modification allotropique.

Production de la levûre dans un milieu minéral sucré; par M. L. Pasteur.

Liebig a consacré une bonne partie du mémoire qu'il a publié en 1870 à la critique de mes propositions sur la formation de la levûre par les substances minérales et le sucre. Après

avoir fait diverses hypothèses sur la formation des substances albuminoïdes dans les plantes, formation qu'il considère comme une des plus grandes énigmes de la nature organique, il discute mes résultats et conclut en ces termes :

J'ai répété un grand nombre de fois, avec le plus grand soin, l'expérience de M. Pasteur, et j'ai obtenu les mêmes résultats, sauf la formation et l'augmentation de la levûre.

Il rapporte, en effet, une de ses expériences, et c'est la seule qu'il cite, dans laquelle il a recueilli si peu d'alcool, qu'il a dû recourir, non à l'alcoolomètre pour le mettre en évidence, cet instrument n'aurait donné aucune indication, mais à des réactions très-délicates. C'était nier d'une manière absolue la vérité de mon expérience, car, à la rigueur, la quantité de levûre que j'emploie comme semence, quoique infiniment petite, suffirait à expliquer la formation d'une aussi faible proportion d'alcool. L'assertion de Liebig touchant les quantités infiniment petites d'alcool par lui obtenues pouvait donc se traduire ainsi: *la levûre de bière semée dans un milieu minéral sucré ne se développe pas du tout*, et telle fut sa conclusion, comme on vient de le voir.

Aujourd'hui, je viens placer sous les yeux de l'Académie une expérience qui réalise d'une façon encore différente de celle que j'ai fait connaître, et avec plus d'évidence, les résultats auxquels je suis arrivé en 1858. (*Comptes rendus*, t. XLVII, p. 101; 1858.)

Dans mon travail sur la bière, j'ai annoncé que j'avais trouvé le moyen de mettre en œuvre les ferments organisés dans un état de pureté irréprochable. Il en résulte que je puis déposer dans un milieu minéral sucré de la levûre tout à fait pure, sans mélange des moindres germes d'organismes étrangers à sa nature. Je puis, d'autre part, à l'aide des dispositions que j'ai maintes fois décrites devant l'Académie, manier un liquide à l'abri de l'air commun, sans qu'il puisse recevoir de celui-ci aucun germe capable de se développer ultérieurement. C'est ainsi que la levûre pure, semée dans un liquide également pur, y vit sans être gênée par les infusoires ou par les levûres lactiques, etc.

Voici un vase qui ne contenait à l'origine que de l'eau distillée, du sucre candi très-pur, des cendres de levûre et un sel d'ammoniaque et où j'ai déposé une trace, pour ainsi dire impondérable, de levûre. La fermentation y est active; la levûre, d'une blancheur et d'une pureté très-grandes, s'est développée déjà en poids relativement considérable. Le sucre disparaîtra complétement, sans éprouver d'autres fermentations que la fermentation alcoolique. On peut, par ce moyen, faire fermenter des kilogrammes de sucre et développer toute la levûre correspondante en obligeant celle-ci à emprunter tous ses matériaux nutritifs à un milieu minéral, l'azote de ses matières azotées à l'ammoniaque, son carbone au sucre, c'est-à-dire à la matière fermentescible, son phosphate et son soufre à des phosphates et à des sulfates alcalins ou terreux. C'est bien là, mais pour ainsi dire dans toute sa perfection possible, mon expérience d'il y a quinze ans, qui avait été considérée à juste titre comme la meilleure preuve qu'on pût fournir, que la fermentation alcoolique est corrélative de la nutrition et de la vie de la levûre et la condamnation des théories alors régnantes de Liebig, de Berzélius et de Mitscherlich.

A l'aide de la disposition qui est sous les yeux de l'Académie, on peut aller plus loin et montrer combien est erronée l'assertion ancienne de Turpin sur la transformation de la levûre en *Penicillium glaucum*, assertion reproduite et étayée de nouvelles observations par divers botanistes allemands, et que M. Trécul, dans ces dernières années, a de nouveau soutenue en France, quoique je l'aie combattue déjà en 1861 devant la Société philomatique. Voici comment l'expérience peut servir à mettre la vérité en évidence.

Vient-on à vider le liquide fermentant à une époque quelconque de la fermentation, le dépôt de levûre qui reste dans le vase peut y séjourner au contact de l'air, sans que jamais on voie apparaître la moindre formation de *Penicillium glaucum*. Le milieu est néanmoins très-propre au développement de cette moisissure; car si l'on fait pénétrer dans le vase quelques spores seulement de *Penicillium*, une végétation abondante de la moisissure se montre ultérieurement. Les descriptions de MM. Turpin, Hoffmann et Trécul ont donc porté sur une de ces illusions

qu'on rencontre si fréquemment dans les observations au microscope.

Pour l'expérience dont j'offre un spécimen à l'Académie, on peut se servir des diverses levûres alcooliques; celle qui réussit le mieux et que j'ai le plus souvent employée est la levûre ordinaire de la fermentation du moût de raisin.

Une remarque digne d'attention, c'est que la levûre qui a poussé dans un milieu minéral devient plus propre à se multiplier dans un tel milieu; elle s'y acclimate, en quelque sorte, comme les plantes dans certains sols. Cela est vrai également de la vie de la levûre à l'abri de l'air, en présence du gaz acide carbonique.

Comme liquide minéral, on peut employer du sulfate d'ammoniaque et les cendres de levûre plus ou moins dissoutes à la faveur du bitartrate de potasse ou d'ammoniaque, ou bien le liquide composé par M. Raulin dans ses remarquables recherches sur le développement des mucédinées, liquide qui convient au moins aussi bien que les cendres de levûre, sinon mieux.

Réponse à M. Pasteur, concernant la transformation de la levûre de bière en Penicillium glaucum, *par* M. A. TRÉCUL.

M. Pasteur a mis sous les yeux de l'Académie une de ses anciennes expériences, représentée par un grand ballon surmonté de deux tubes recourbés, et contenant environ 2 litres d'une solution de sucre additionnée de tartrate d'ammoniaque et de cendres de levûre. Cette liqueur ayant été ensemencée de levûre de bière, M. Pasteur nous dit : « L'Académie le voit, la levûre vit très-bien dans un pareil milieu; elle s'y multiplie, et bientôt la fermentation est très-énergique. »

Qu'est-ce que cela prouve? Absolument rien contre la *génération* dite *spontanée* de la levûre. De ce que la levûre de bière toute formée végète parfaitement dans une liqueur qui renferme tous les éléments nécessaires à sa nutrition, il n'en résulte pas que des cellules de cette levûre ne puissent être produites par des matières plasmatiques ou albuminoïdes en dis-

solution. Pour obtenir la transformation de la levûre de bière en *Penicillium glaucum* ou en *Mycoderma cerivisiæ*, il faut accepter les conditions dans lesquelles ces deux formes ont été obtenues.

---

*Sur la présence d'une proportion considérable de nitre dans deux variétés d'*Amarantus ; par M. A. Boutin.

Depuis mon dernier travail, sur la présence d'une quantité considérable de nitre dans l'*Amarantus blitum*, j'ai étudié quelques autres espèces de cette même famille des Amarantacées, variétés d'origine exotique et que l'on cultive aujourd'hui dans nos climats comme plantes d'ornement, et en particulier l'*Amarantus atropurpureus* et l'*Amarantus melancholicus ruber*. Cette dernière est une plante magnifique : sa tige principale dépasse souvent 1 mètre en hauteur et mesure à la base près de 2 centimètres en diamètre ; ses feuilles atteignent jusqu'à 10 et 15 centimètres de largeur sur une longueur de 20 à 25 centimètres, y compris le pétiole, le tout d'une couleur rouge pourpre. L'*Amarantus atropurpureus* est d'une couleur moins foncée que le *ruber;* il acquiert également un grand développement de végétation lorsqu'il est placé dans de bonnes conditions de terrain. Ces deux plantes sont originaires de l'Inde.

L'analyse que j'ai faite de chacune de ces deux plantes m'a démontré que l'*Amarantus ruber*, desséché à 100°, contient 16 p. 100 d'azotate de potasse, ce qui donne 22 grammes d'azote par kilogramme de la plante à l'état sec et 72 grammes de potasse.

L'*Amarantus atropurpureus*, à l'état sec, contient 22,77 p. 100 d'azotate de potasse; 1 kilogramme de la plante renferme, par conséquent, 31 grammes d'azote et 103,5 grammes de potasse.

Au bout d'un certain temps de dessiccation à l'air libre, les tiges se couvrent d'une efflorescence cristalline d'aiguilles fines et déliées de nitrate de potasse, comme cela se remarque sur les vieux murs très-salpêtrés. A l'incinération, ces deux plantes fusent comme de la poudre, et l'on peut les considérer comme de véritables nitrières végétales.

N'est-il pas permis de penser que, dans un avenir plus ou moins rapproché, cette famille des Amarantacées sera cultivée pour suppléer aux engrais azotés, dont les sources tarissent, et que l'agriculture réclame néanmoins chaque année en quantités toujours croissantes?

Action de l'eau sur le plomb. MM. Balard, Besnou, Mayençon et Bergeret. — On sait que la présence dans l'eau de très-petites quantités de certains sels l'empêche d'être contaminée par le plomb dans lequel elle coule. M. Balard s'est demandé comment agissent ces sels. La matière nacrée qui se forme en très-grande abondance au contact de l'eau distillée aérée n'est que de la céruse parfaitement pure, composée de 4 équivalents d'oxyde de plomb, de 3 équivalents d'acide carbonique et de 1 équivalent d'eau. Cette céruse est dans un état de division extrême, et M. Balard en a trouvé en suspension, non appréciable à l'œil, dans une liqueur qui paraissait parfaitement filtrée. Pour y constater la présence du plomb, ce chimiste conseille de soumettre l'eau examinée à l'ébullition, après y avoir ajouté quelques gouttes de tartrate d'ammoniaque qui dissout les composés plombiques insolubles; l'acide sulfhydrique précipite alors la totalité du plomb et donne une coloration brune qu'on ne peut méconnaître. Elle s'affaiblit à mesure qu'on filtre l'eau au travers d'un plus grand nombre de papiers, ce qui indique bien que le phénomène est dû à une substance tenue simplement en suspension.

Le plomb est altéré même par une solution saturée de sulfate de chaux; en effet, si l'on agite la liqueur de manière à mettre le dépôt en suspension, et si on la traite par la méthode indiquée, on y reconnaît la présence du plomb.

Le plomb, dit M. Balard, s'oxyde au contact de l'eau aérée. S'il trouve dans cette eau un sel comme le sulfate et le carbonate de chaux, avec lequel cet oxyde peut former un composé insoluble, ce composé se forme et, recouvrant le métal d'une espèce de patine fortement adhérente, il empêche l'attaque ultérieure. Mais si l'eau est pure, ou si elle contient des sels

dont l'acide ne peut former un composé insoluble avec l'oxyde de plomb, tels que nitrate, acétate, formiate, etc., l'action est énergique.

Il est donc important que les ingénieurs s'enquièrent de la nature chimique des eaux, lorsqu'ils doivent établir des conduites.

Selon M. Besnou, l'eau en vapeur qui provient de la distillation des eaux douces ou des eaux salées de la mer, attaque, en se condensant, les réfrigérants en étain allié au plomb. Dans la distillation ordinaire des eaux douces dans les alambics des pharmacies, il se produit la même réaction, mais la proportion de plomb y est moins élevée. Tous les sels des eaux économiques, ainsi que l'acide sulfurique, semblent concourir pour enrayer l'oxydation du plomb; les carbonates alcalins et le sulfate de chaux paraissent à M. Besnou plus actifs que les chlorures correspondants. Les alcalis caustiques ne jouissent pas de la même propriété. Le passage des eaux économiques dans les conduites d'eaux des villes ne donne pas lieu à la dissolution d'une quantité notable de plomb. Il ne pourrait s'y trouver qu'accidentellement, s'il y avait un coude mal fait ou une sorte de petite chambre où l'eau séjournerait en même temps que de l'air renouvelé.

Suivant MM. Mayençon et Bergeret, l'*hydrogène sulfuré n'est pas un réactif suffisant pour déceler de petites quantités de plomb*. Il ressort de leurs expériences que le sulfure de plomb est légèrement soluble dans l'eau saturée d'hydrogène sulfuré et dans les eaux douces naturelles.

Après la filtration, la liqueur claire renferme encore du plomb. On s'en assure en y faisant passer le courant d'une pile; le fil de platine représentant l'électrode négative se voile alors par le dépôt du plomb déterminé par électrolyse. Ce plomb est mis en évidence de la manière suivante : le fil voilé est exposé pendant quelques secondes au chlore gazeux; le plomb, s'il y en a, est ainsi transformé en chlorure; on le dépose, par une légère friction, sur un morceau de papier blanc, sans colle, imbibé d'une solution très-étendue d'iodure de potassium. On obtient ainsi un trait *jaune* d'iodure de plomb. Le fil de platine chloruré étant essuyé sur du papier blanc

ordinaire, puis exposé aux vapeurs d'hydrogène sulfuré, un trait *brun* apparaît.

Les subtances, telles que la soude caustique, le chlorhydrate d'ammoniaque, l'acide sulfurique pur que les auteurs avaient employées au début de leurs expériences pour rendre les liqueurs conductrices, contenaient du plomb; mais l'acide acétique cristallisable dont ils se sont servis en dernier lieu, n'en renferme pas. Toutes les expériences sur les eaux de la Loire, du Rhône, de la Saône et de Saint-Étienne rapportées dans leur note, ont été faites avec cet acide et par la méthode électrolytique.

Il résulte de ces expériences que toutes les eaux dissolvent le plomb, mais que ce métal s'y trouve en si petite quantité qu'il est complétement inoffensif pour la santé publique.

Sur la cristallisation du verre; par M. Peligot. — M. Péligot a eu l'occasion d'examiner des géodes cristallines qui s'étaient formées pendant le refroidissement de la masse vitreuse dans une verrerie de bouteilles appartenant à M. Chagot, à Blanzy (Saône-et-Loire). Ces cristaux diffèrent beaucoup par leur aspect et par le mode de formation du verre dévitrifié; ils sont entièrement isolés, sans mélange de verre transparent; ce sont des prismes ayant quelquefois au delà de 20 à 30 millimètres de longueur. Ils se sont produits, comme les cristaux de soufre et de bismuth, de la matière encore liquide dont ils proviennent.

On sait qu'il existe deux opinions pour expliquer la production du verre dévitrifié : l'une consiste à admettre que la dévitrification est due à un partage des éléments vitreux, qui donne naissance à un silicate défini, cristallisant au sein de la masse restante, celle-ci ayant par conséquent une composition qui n'est pas celle des cristaux; dans l'autre opinion, le verre dévitrifié est de même nature que le verre transparent; il est le résultat d'une simple modification physique, analogue à celle de l'acide arsénieux transparent qui devient opaque avec le temps.

L'examen du verre dévitrifié des eaux mères et du verre normal de Blanzy ne confirme pas cette dernière opinion; ces

trois échantillons de verre ne présentent que des différences peu considérables.

Les cristaux analysés par M. Péligot sont des prismes obliques presque droits; M. Des Cloizeaux y a reconnu la forme du pyroxène.

M. Péligot ne pense pas que le verre cristallisé soit de même nature chimique que le verre ordinaire. Il a remarqué, en effet, que le verre dévitrifié s'altère rapidement au contact de l'air et laisse suinter des gouttelettes alcalines de carbonate de potasse. Le verre dévitrifié fond à une température plus élevée que le verre transparent. Sous l'influence d'une haute température, les cristaux qui étaient opaques sont devenus transparents; ils se rapprochent davantage des pyroxènes naturels.

Le verre cristallisé de Blanzy est plus riche en silice : le rapport pour l'oxygène est sensiblement de 3 à 1; sa composition avec l'ancienne formule de la silice serait SiO^3,RO, RO étant l'ensemble des oxydes que ce verre renferme. Avec la nouvelle formule, on a $3SiO^2, 2RO$. Ce verre contient 2 équivalents de chaux pour 1 équivalent de magnésie. Il renferme, en outre, de la soude, de l'alumine et de l'oxyde de fer.

M. Péligot pense que les verres riches en chaux et en magnésie sont ceux qui se décomposent le plus facilement; il attribue surtout à la magnésie un rôle essentiel dans ce phénomène. A Blanzy, le calcaire d'Auxey qui entre dans la composition du verre, ne contient pas moins de 20 p. 100 de carbonate de magnésie. La magnésie concourt à la fusibilité des silicates qui composent le verre, mais elle oblige à travailler le verre avec une très-grande rapidité, de manière à éviter qu'il devienne *galeux*, qu'il commence à se dévitrifier par suite de la formation du pyroxène qui se produit pendant la liquéfaction trop prolongée de la masse vitreuse.

Sur les eaux acides qui prennent naissance dans les volcans des Cordillères; par M. BOUSSINGAULT. — En étudiant, il y a déjà longtemps, les volcans des Andes équatoriales, M. Boussingault reconnut qu'ils émettent de la vapeur d'eau, de l'acide sulfhydrique, dans certains cas, du gaz sulfureux et des quantités considérables de gaz acide carbonique.

Il a insisté sur ce fait que l'eau de certains torrents, prenant naissance dans la proximité des volcans, est acidifiée par l'acide sulfurique, par de l'acide chlorhydrique libres. Aujourd'hui, il s'est proposé de rechercher l'origine probable de ces acides.

Un cours d'eau remarquable par son volume et son acidité est le Rio Vinagre, qui descend du Puracé, qui fait assez souvent des éruptions épouvantables. L'analyse de l'eau du Rio Vinagre, puisée au bas de la cascade de San Antonio, a donné par litre :

	gr.
Acide sulfurique	1,100
Acide chlorhydrique	1,212
Alumine	0,403
Chaux, soude, silice	0,279
	2,994

M. Boussingault a trouvé que, en vingt-quatre heures, le Rio Vinagre débitait 34,785 mètres cubes d'eau. En partant de cette donnée, la rivière acide entraînerait par jour :

Acide sulfurique monohydraté	46,873	kilogrammes.
Acide chlorhydrique —	42,150	—

Soit par an : 17 millions de kilogrammes d'acide sulfurique.
— 15 — — d'acide chlorhydrique.

L'eau du torrent qui descend du volcan de Pasto contient de l'acide sulfurique et de l'acide chlorhydrique libres; son acidité est assez prononcée pour déterminer un dégagement de gaz hydrogène lorsqu'on la verse sur du zinc; quant à son volume, M. Boussingault estime qu'il est trois fois aussi fort que celui du Rio Vinagre.

Sur les parois de la crevasse de ce volcan, l'étain entra en fusion; le plomb placé à côté de l'étain ne fondit pas. Il en résulte que la température égale ou supérieure à 235° n'atteignait pas 335°. Les gaz recueillis étaient formés de 78 p. 100 d'acide carbonique et de 22 p. 100 d'un mélange d'oxygène et d'azote.

Il existe près du volcan de Tuqueres, un lac d'un beau vert rappelant l'image d'une prairie. L'eau de ce lac doit sa couleur apparente au soufre qui en occupe le fond. Vue sous une

faible épaisseur, elle est incolore, limpide; sa saveur est acide, stiptique; comme l'eau du Rio Vinagre, elle renferme de l'acide sulfurique et de l'acide chlorhydrique libres. On estime à 500 mètres la longueur du lac.

En remontant le Rio Guali, on trouve à la base du volcan, du Ruis, à l'altitude de 3,800 mètres, une source thermale acide extrêmement abondante et dont l'eau a, par sa composition, la plus grande analogie avec celle du Rio Vinagre du Puracé. Sa température était de 69°,4. L'analyse qui en a été faite par M. Lewy a donné pour 100 parties :

	gr.
Acide sulfurique	5,181
Acide chlorhydrique	0,881
Alumine	0,500
Chaux	0,140
Soude	0,360
Magnésie	0,320
Oxyde de fer	0,164
Silice	0,183
	7,729

Il résulte de ces observations que de l'acide sulfurique, de l'acide chlorhydrique libres, existent dans les thermes, dans l'eau des torrents, des lagunes, aux alentours des volcans de Puracé, de Pasto, de Tuqueres, de Ruis. L'acide sulfurique produit ne saurait être attribué à la combustion lente de l'acide sulfhydrique; les acides libres, qui acidifient des masses d'eau considérables, sont engendrés dans les foyers volcaniques, comme on l'a observé dans d'autres volcans, et dans d'autres pays, dans les républiques du sud de l'Amérique, dans l'Inde, à Java.

M. Boussingault a donné des détails très-intéressants sur l'eau thermale de Cobalo, à la base du volcan de Puracé. Le dégagement de gaz carbonique mêlé à de l'acide sulfurique est si abondant, si soutenu que l'on croirait l'eau en pleine ébullition. La température était de 72°,8, vingt-quatre ans après, on a trouvé 78°,8. Cette source contenait pour 1 litre $7^{gr},33$ de sulfate de soude, de chlorure de sodium et de bicarbonate de soude, $0^{gr},10$ de carbonate de chaux, outre l'acide carbonique et l'acide sulfhydrique.

M. Boussingault a constaté dans les provinces d'Antioquia et du Cauca, que le sel employé dans le pays aux usages domestiques, provenait de sources salées sortant de roches cristallines et non pas d'argiles salifères ou de sel gemme, comme à Wiliczka, en Europe. Ce sel est iodifère, aussi, suivant M. Boussingault, le goître est-il inconnu dans ces localités. Les puits fournissant de l'eau salée iodifère sont nombreux.

Les salines décrites par M. Boussingault sont réparties sur une grande étendue; il les a suivies depuis le septième degré de latitude nord jusqu'au quatrième degré de latitude australe.

L'eau est émise en si prodigieuse quantité par les cratères, par les sources thermales, qu'il est impossible de supposer qu'elle ne vienne pas de l'extérieur : des mers, lorsque les volcans sont près d'un littoral, à une faible altitude; des pluies, des neiges, des lacs, quand les bouches ignivomes sont ouvertes à des hauteurs de 3,000 à 6,000 mètres, ainsi qu'il arrive dans les Cordillères.

Les sources chaudes, alcalines, des Cordillères entraînent des quantités considérables de sels de soude ; il faut donc admettre que les roches au milieu desquelles naissent ces sources, sont bien riches en sels alcalins préexistants ou constitués par une réaction, toujours est-il que l'eau en est le véhicule.

M. Boussingault termine en ces termes ses belles études sur les eaux acides des volcans des Cordillères :

De l'ensemble de ces recherches il résulte que, à des températures comprises entre le rouge sombre et le rouge cerise, en d'autres termes, entre 700 et 900°, la vapeur d'eau, en agissant sur un mélange de chlorure et de sulfates alcalins ou terreux en contact avec une roche riche en silice, telle que le trachyte, développe de l'acide chlorhydrique et de l'acide sulfurique, dont une partie peut être entraînée en nature par le courant de gaz chlorhydrique et de vapeur aqueuse. A une température beaucoup plus élevée, celle de la liquéfaction des laves, à la chaleur blanche, c'est-à-dire à 1,300°, la silice, avec l'intervention de la vapeur d'eau, déterminera toujours une production de gaz chlorhydrique, mais le concours de ce gaz ne sera plus indispensable à la décomposition des sulfates mêlés aux chlorures,

la roche siliceuse suffisant pour l'effectuer en vitrifiant leurs bases, et alors l'acide sulfurique sera dissocié en gaz oxygène et en gaz acide sulfureux.

En résumé, la présence simultanée des chlorures et des sulfates dans les roches ignées permet d'expliquer la formation de l'acide chlorhydrique, de l'acide sulfureux et de l'acide sulfurique dans les émanations des cratères, des fumerolles, et, par suite l'apparition de l'acide chlorhydrique, de l'acide sulfurique libres dans les eaux thermales qui prennent naissance dans les volcans des Cordillères équatoriales.

Sur un nouveau procédé de conservation du bois. MM. Hatzfeld et Boucherie. — Selon M. Hatzfeld, le sulfate de cuivre ne donne que des résultats imparfaits et variables, parce que ce sel étant très-soluble dans l'eau, est entraîné par les eaux; la créosote ne remplit pas les conditions nécessaires à cause de sa rareté et de son prix élevé.

L'auteur propose le tannate acide de protoxyde de fer. Un certain nombre de faits d'observation semblent démontrer, dit-il, que l'action du tannin sur les tissus végétaux doit être analogue à celle qu'il exerce sur les tissus animaux, en y opérant une sorte de tannage, qui aura pour résultat de former des tannates albumineux, durs et imputrescibles tout à fait analogues aux tannates gélatineux produits dans le tannage des peaux. Il cite à l'appui de cette opinion le collage des vins à l'aide du blanc d'œuf ou de la colle de poisson, la conservation des peaux des animaux au moyen de l'infusion d'écorce de chêne et la longue conservation des bois riches en acide tannique, tels que le chêne et le châtaignier, bien que celui-ci soit tendre.

M. Hatzfeld donne, en outre, avec le tannate de fer, un plus grand degré de dureté aux bois tendres, de manière à pouvoir les employer aux usages industriels. Ce composé qui est *soluble*, se transforme sous l'influence de l'air en un sel *insoluble* d'une couleur noire intense; il se dépose dans les cellules du bois à l'état solide, et lui fait subir une sorte de pétrification, qui augmente encore l'inaltérabilité résultant de l'action de l'acide tannique.

Des résultats d'expériences, ajoute l'auteur, démontrent l'efficacité de ce système ; en effet, on rencontre fréquemment dans les terrains ferrugineux des chênes très-anciens, de couleur noire et dans un état parfait de conservation. Le tannin se trouve abondamment dans les organes de certaines plantes et le prix des sels de fer est minime.

Des essais en grand sont en ce moment en cours d'exécution pour la compagnie des chemins de l'Est et l'administration des télégraphes. On injecte les liquides par les procédés Boucherie (action du poids d'une forte charge de liquide) ou Bréant modifié (actions successives en vases clos du vide et d'une pression de plusieurs atmosphères).

M. Boucherie a adressé à son tour à l'Académie une note sur la conservation du bois par le sulfate de cuivre. Il fait remarquer que M. Hatzfeld n'a encore exécuté aucune expérience qui prouve l'efficacité du tannin. Le tannate de fer au minimum ne se convertira-t-il pas rapidement en sel de fer au maximum dans le tissu vasculaire du bois ? Le pyroglinite de fer n'a donné, suivant lui, que des résultats médiocres. Il ajoute enfin que les reproches adressés au sulfate de cuivre ne sont pas entièrement mérités.

Il semble que le tannin doit mieux assurer la conservation des bois que le sulfate de cuivre, mais l'expérience seule pourra nous fixer sur une question qui intéresse au plus haut degré l'industrie. P.

REVUE PHARMACEUTIQUE.

Culture indigène des Convolvulacées purgatives ; par M. Baillon. — On a plusieurs fois cultivé dans nos jardins botaniques le jalap et la scammonée ; mais ces plantes y ont rarement fleuri. Une abondante floraison du jalap dans le jardin de la Faculté de médecine de Paris a permis de constater que cette espèce appartient au genre *Exagonium*, car ses corolles sont remarquables par un limbe à plan perpendiculaire

à l'axe d'un tube très-long et très-étroit, et ses anthères sont exsertes, ainsi que le sommet de la colonne stylvaire. Le nom spécifique doit être *Exogonium jalappa*, car la plante a été pour la première fois désignée sous le nom d'*Ipomæa jalappa* par un botaniste américain, Nuttall, et l'épithète de *purga*, employée partout actuellement, est cependant postérieure de plusieurs mois. Bien entendu, cependant, la plante diffère totalement du *Convolvulus jalappa*, qui produit, non pas le vrai *Jalap tubéreux* des médecins, mais une énorme racine non employée en Europe et beaucoup moins active.

Les tubercules du vrai jalap se sont bien développés à Paris, où ils ont atteint le volume d'un petit navet. On a pu suivre leur évolution et connaître leur véritable origine. Ils se produisent sur des rameaux souterrains, grêles, en forme de cordons, et qui se comportent à peu près comme les prétendues racines souterraines de chiendent. Çà et là les axes développent pour se nourrir des racines adventives qui descendent verticalement dans le sol. Certaines de ces racines demeurent grêles et cylindriques et semblent uniquement des organes d'absorption. D'autres grossissent peu à peu et deviennent napiformes. Leur portion supérieure devient réservoir de sucs et se gorge, entre autres, des principes résineux purgatifs. La scammonée (*Convolvulus scammonia*), semée il y a un an dans le jardin de la Faculté de médecine, a levé et passé en pleine terre un hiver relativement très-doux. Elle est actuellement chargée de fleurs. La plante rappelle beaucoup le *Convolvulus arvensis* par ses feuilles et par ses corolles d'un blanc crémeux avec cinq bandes d'un rose pâle et sale en dehors. Les anthères sont remarquables par la rapidité avec laquelle elles portent en dehors, vers le moment de l'épanouissement, leurs lignes de déhiscence qui étaient primitivement introrses. Les fleurs sont, au sommet d'un pédoncule assez long, tantôt solitaires et tantôt disposées en cymes paucyflores. (*Rev. scient.*)

Sur la présence de la morphine dans les pétales du coquelicot; par M. Attfield. — Les pétales du coquelicot renferment-ils de la morphine? Tel est le problème que M. Attfield a cherché à résoudre.

La présence de la morphine dans le *Papaver rhœas* a été soupçonnée par divers auteurs, et démontrée par M. Chevallier. M. Hesse a trouvé dans le suc de cette plante un alcaloïde auquel il a donné le nom de *Rhœadine*. M. Filhol, de son côté, a rencontré la morphine dans les capsules du coquelicot. Toutes ces recherches laissent indécise la question de la présence ou de l'absence de la morphine dans les pétales, ce qui offre de l'intérêt puisque ces organes sont la seule partie du coquelicot usitée en médecine.

Voici les expériences qui ont été faites par M. Attfield.

1° 500 grammes de pétales de coquelicot ont été exposés à une douce chaleur avec le quart de leur poids d'eau acidulée par l'acide acétique; après deux heures de contact, le liquide a été remplacé par une nouvelle proportion d'eau acidulée, et l'on a réitéré une troisième fois la même opération. Les liqueurs réunies ont été évaporées jusqu'à réduction de 100 grammes, et additionnées d'acétate de plomb jusqu'à cessation de précipité. Dans ce dépôt, M. Attfield a recherché la présence de l'acide méconique ou de tout autre acide analogue; pour cela, il l'a décomposé par l'hydrogène sulfuré, et le liquide, séparé par filtration du sulfure du plomb, a été essayé par le perchlorure de fer; M. Attfield n'a pu reconnaître la plus petite quantité d'acide méconique.

Le liquide qui avait été séparé du précipité et qui pouvait contenir de la morphine, M. Attfield l'a soumis à un courant d'hydrogène sulfuré pour en séparer le plomb, filtré et réduit à un petit volume, puis additionné d'un excès de carbonate de potasse. Le mélange, agité avec le double de son volume d'un mélange à parties égales d'éther sulfurique et d'éther acétique, n'a pas fourni de morphine.

2° 500 grammes de pétales ont été traités, deux heures environ après leur récolte, par de l'alcool faible acidulé par de l'acide acétique; la liqueur, additionnée d'une petite quantité d'acide tartrique, a éte évaporée à siccité à une basse température. Le résidu épuisé par de l'alcool anhydre froid, puis celui-ci évaporé et additionné d'une petite quantité d'eau et de bicarbonate de potasse, a été agité avec sept à huit fois son volume d'éther pur additionné d'éther acétique. L'évaporation

de la liqueur éthérée a donné un résidu qui ne renfermait pas de trace de morphine.

3° 500 grammes de pétales de coquelicot ont été épuisés par de l'alcool acidulé par l'acide chlorhydrique. La liqueur, évaporée et filtrée, a été additionnée d'une solution d'acide phosphomolybdique jusqu'à ce qu'il ne se formât plus de précipité; celui-ci a été lavé avec de l'eau contenant de l'acide phosphomolybdique et de l'acide azotique, et l'on a traité par la baryte caustique en excès afin de neutraliser l'acide et mettre l'alcaloïde en liberté; l'excès de la baryte a été enlevé par un courant d'acide carbonique, et la liqueur a été évaporée à siccité au bain-marie. Le résidu repris par l'alcool et la liqueur évaporée a donné un résidu qui a été faiblement acidulé par l'acide sulfurique, desséché et lavé à l'éther pur; on y a ajouté de l'eau et du carbonate de potasse, puis on l'a agité avec un mélange d'éther et d'acide acétique. Le liquide éthéré évaporé a laissé un résidu dans lequel on n'a pu constater aucune trace de morphine par le perchlorure de fer, l'acide iodique et les autres réactifs de la morphine.

De ces expériences, M. Attfield a conclu à la non-existence de la morphine dans les pétales de coquelicot, bien que cet alcaloïde ait été rencontré dans d'autres parties de la plante.

Le dernier mot est-il dit sur cette question? Dans tous les cas il serait intéressant de savoir si les pétales du pavot (*Papaver somniferum*) sont également dépourvus de morphine.

Nous devons ajouter que dans ces derniers temps M. Carles, pharmacien à Bordeaux, n'a pu constater la présence de la morphine dans les pétales de coquelicot.

(*Pharm. Journ.*)

Sur un nouveau récipient pour la conservation et l'emploi des pommades dites ophthalmiques; par M. Cremer. — Ce petit appareil consiste en un cylindre tubulaire en étain, analogue à celui que les peintres emploient pour renfermer leurs couleurs, à parois très-minces et compressibles, se terminant par une canule mousse, emboutie dans le même morceau de métal, et donnant issue à la pommade, quand on comprime l'autre extrémité ou le corps même du

récipient, qui ressemble en somme à une petite seringue. La pommade y est introduite par l'extrémité opposée à la canule et remplit l'appareil jusqu'aux deux tiers de la longueur environ ; l'autre tiers, demeuré vide, est aplati et replié deux fois sur lui-même au moyen d'une pince qui le clôt hermétiquement de ce côté. La canule est recouverte d'une virole de métal blanc, qui, ainsi, la ferme également d'une manière parfaite du côté opposé. Pour appliquer la pommade, il suffit d'abaisser d'un doigt de la main gauche la paupière inférieure du patient, d'en approcher la canule mousse, après avoir enlevé la virole, et de comprimer le tube : on voit alors la pommade sortir sous la forme d'un filet mince et se déposer sur la conjonctive. Les paupières en se refermant l'emprisonnent sur place. Rien de plus simple et de plus pratique.

Il est bien entendu que les pommades que l'on renferme dans ce petit appareil ne doivent pas contenir de substances pouvant être décomposées par l'étain. (*J. d'Anvers.*)

Sur un moyen de reconnaître la dextrine dans la gomme arabique ; par M. Mussat. — Ce procédé consiste à placer sur le porte-objet du microscope une ou deux gouttes de glycérine qu'on saupoudre avec le mélange soupçonné.

La gomme et la dextrine s'y dissolvent très-lentement. Si après avoir ajouté de l'eau iodée on examine à un faible grossissement, on voit que les grains de dextrine se colorent en rouge sale, tandis que la gomme devient jaunâtre.

La dextrine trahit généralement sa présence par son odeur caractéristique.

La méthode indiquée par M. Mussat est plus pratique que celle qui repose sur l'emploi du perchlorure de fer, indiqué par M. Hager, et qui consiste à arroser la gomme suspectée avec une solution de ce sel telle que la gomme ne puisse surnager ni se dissoudre, non plus que la dextrine. On voit les fragments de gomme s'attacher sur le fond du vase, ce que ne font pas les fragments de dextrine.

Pommade contre la fissure à l'anus; par M. le Dr SALMON.

	gr.
Axonge.	4,00
Calomel.	0,25

Cette pommade est conseillée contre les fissures peu étendues de l'anus. On lave la région malade avec de l'eau tiède, puis on la graisse légèrement, et sans frotter, avec la pommade.

Sirop de café ioduré; par M. le Dr CALVO (aîné).

Sirop de café.	500 grammes.
Iodure de potassium.	16 —

A prendre à la dose de deux à trois cuillerées par jour.

Le sirop de café est un excellent moyen pour déguiser la saveur de l'iodure de potassium et pour rendre l'emploi de ce précieux médicament, introduit dans la thérapeutique française par M. le Dr Ricord, agréable aux malades.

Pommade contre le prurigo; par M. le Dr GIROU DE BUZAREINGNES.

Goudron de Norwége.	15 grammes.
Laudanum de Rousseau.	2 —
Axonge.	60 —

Pour une pommade qu'on emploiera en friction, matin et soir, contre le prurigo. Après quelques applications, les démangeaisons cessent, et la guérison ne tarde pas à s'établir (1).

T. G.

Étude sur la glycérine officinale et les glycérés.

(Extrait d'une thèse présentée et soutenue à l'École supérieure de pharmacie par M. Henri Mayet.)

La loi de germinal n'impose pas l'obligation de faire une thèse aux candidats pour le grade de pharmacien de 1re classe; néanmoins l'École de pharmacie a toujours encouragé ce genre de travail, et depuis longtemps déjà la Société de pharmacie décerne un prix spécial à l'auteur de la meilleure des

(1) *Union médicale.*

thèses soutenues à Paris pendant le cours de l'année scolaire. Grâce à ces influences combinées, les thèses de l'École de pharmacie sont devenues plus nombreuses, et tout récemment M. le professeur Chatin a eu la satisfaction d'offrir à l'Académie de médecine, au nom de leurs auteurs, quatre thèses très-dignes d'intérêt qui avaient été soutenues le même jour devant l'École supérieure de pharmacie.

L'une avait pour titre : De l'huile de foie de raie et de la glande qui la fournit, par M. Amédée Odin.

La seconde avait pour objet diverses questions de physique et de chimie, étudiées par M. Albert Bor.

La troisième était une étude sur l'organographie de la fleur dans le genre Salix, sur les saules et le genre Salix, par M. Pierre-Léonce Aubert.

Enfin la quatrième traitait un sujet de pharmacie galénique ; c'était une *Étude sur la glycérine officinale et les glycérés*, par M. Henri Mayet, fils de l'un des membres les plus distingués de la Société de pharmacie.

La thèse de notre jeune confrère est divisée en cinq parties : il établit d'abord, par de nombreuses expériences, que la glycérine étant excessivement hygrométrique, il est très-difficile de s'en procurer à la densité de 30° Baumé, comme le demande la Pharmacopée française, et que la glycérine du commerce livrée comme possédant ce degré de concentration ne pèse que 29°,5, 29° et même 28°,5.

Examinant d'autre part les amidons qui peuvent être employés à la préparation des glycérés, M. H. Mayet constate que l'amidon du blé a presque entièrement disparu du commerce, où il se trouve remplacé par les amidons de riz et de maïs ; il indique un moyen pratique propre à faire distinguer les amidons, et il arrive à l'étude du glycéré d'amidon qui est l'objet de la troisième partie de sa thèse.

Les auteurs du Codex français ont pris pour base des préparations de glycérine un composé de consistance gélatineuse auquel ils ont donné le nom de *glycéré d'amidon* ; ce composé, pour remplir les conditions d'une bonne préparation, doit être doué de certaines qualités qu'on n'obtient pas toujours identiques, même en se conformant scrupuleusement à la formule

du Codex; M. Mayet en étudie les causes et pense que les difficultés de préparation proviennent en partie du degré de concentration de la glycérine et du choix de l'amidon; il pose d'abord cette conclusion qu'une glycérine trop concentrée se prête mal à la préparation de glycéré d'amidon et qu'il n'est pas indifférent de choisir l'amidon de blé de préférence à tout autre, car il résulte de ses expériences qu'avec cet amidon l'épaississement du mélange se fait à 90°, tandis que même avec de l'arrow-root qui donne le plus beau glycéré, il faut chauffer jusqu'à 100°. En conséquence, voici la formule que propose M. H. Mayet comme lui ayant donné les meilleurs résultats :

Glycérine à 28°	150
Amidon	10

délayé dans

Eau	10

On ajoute le mélange d'amidon et d'eau à la glycérine qu'on a préalablement chauffée jusqu'à ce qu'elle commence à émettre des vapeurs; on continue à chauffer en remuant jusqu'à ce que la masse se prenne en gelée, ce qui a lieu vers 90°.

Examinant ensuite les différents glycérés composés, M. H. Mayet en fait une étude critique et propose pour le glycéré de tannin la formule suivante qui donne un plus beau produit que celle du Codex :

Tannin	6
Eau	2
Glycérine à 30°	28

Chauffez en remuant; le mélange ne tarde pas à être homogène, lorsqu'il commence à répandre des vapeurs comme pour le glycéré d'amidon, ajoutez :

Amidon	2

délayé dans

Eau	2

Coulez le produit encore chaud dans un flacon à large ouverture et bouchez.

Par le refroidissement le glycéré se prend en masse d'une bonne consistance homogène et presque transparente.

La précaution de couler les glycérés encore chauds dans les vases qui sont destinés à les contenir n'est pas sans importance pour M. Mayet, car, selon lui, le glycéré d'amidon n'est pas autre chose qu'un empois d'amidon qui a emprisonné de la glycérine; or, il importe pour la conservation du produit à l'état gélatineux de briser le moins possible les mailles de cet empois.

Enfin, dans la dernière partie de sa thèse, M. Mayet reprend la question de l'absorption des médicaments dissous dans la glycérine, sur laquelle MM. Demarquay et Gubler sont en complet désaccord.

On sait en effet, par les expériences de M. Roussin, que les médicaments dissous dans l'eau ne sont pas absorbés par la peau, tant qu'il existe du liquide pour la maintenir en dissolution, tandis que l'eau étant complétement évaporée le résidu pulvérulent qui se trouve au contact direct de l'épiderme peut être introduit dans la circulation; M. Roussin attribue le défaut d'absorption à l'enduit sébacé qui recouvre la peau et l'isole du contact du liquide aqueux. On sait encore que les pommades offrent un moyen efficace de faire pénétrer dans l'économie certaines substances médicamenteuses; et la preuve en est dans la salivation qui survient à la suite de frictions trop souvent répétées avec l'onguent mercuriel.

Or, si les solutions aqueuses n'ont aucune valeur au point de vue de l'absorption, les corps gras ont le grand inconvénient de la malpropreté; il est donc d'une grande importance de rencontrer un véhicule de dissolution qui pénètre la peau et dont l'excédant soit facile à enlever par le lavage; la glycérine, en raison de ses propriétés mixtes de solubilité dans les liquides aqueux et dans les corps gras, semblait devoir satisfaire à toutes les conditions d'absorption et de propreté. La question étant jusqu'à présent restée irrésolue en présence de l'affirmation contraire des célébrités médicales que nous avons citées plus haut, M. Mayet a cru devoir en reprendre l'étude et il est arrivé à un résultat négatif.

En résumé, M. H. Mayet tire de son travail les conclusions suivantes :

1° Il est très-difficile de se procurer dans le commerce de la glycérine à 30°.

2° Le plus souvent l'amidon de riz et l'amidon de maïs sont substitués à l'amidon de blé.

3° L'emploi de la glycérine à 30° et la substitution de l'amidon de riz ou de maïs à l'amidon de blé sont très-nuisibles à la bonne préparation du glycéré d'amidon.

4° Il y a peut-être lieu d'apporter quelques légères modifications dans le *modus faciendi* des glycérés composés.

5° Jusqu'à plus ample informé, l'absorption par la peau des médicaments dissous dans la glycérine ou employés sous forme de glycérés n'a pas lieu, si ce n'est peut-être dans des cas exceptionnels.

Notice sur Élias Durand.

Élias Durand (Élie-Magloire Durand), qui fut pendant de longues années correspondant du *Journal de pharmacie et de chimie*, est né à Mayenne le 25 janvier 1784. Dès sa jeunesse il manifesta le goût le plus vif pour les sciences, et c'est sans doute ce qui le fit entrer, en 1808, chez un habile pharmacien de Mayenne, M. Chevallier, qui lui donna les premières leçons dans les diverses branches de la science, chimie, botanique, etc. L'élève, du reste, conserva toujours le meilleur souvenir de son premier maître, et il se plaisait souvent à rappeler l'heureux temps qu'il avait passé chez M. Chevallier.

En 1813, au moment de la guerre de Russie, Durand dut prendre du service en qualité de pharmacien sous-aide; il fut envoyé en Allemagne, y fut fait prisonnier, mais parvint à s'échapper. En 1814, il quitta le service militaire, qu'il reprit cependant pendant les Cent-Jours. Après la chute de Napoléon, nous le retrouvons à Nantes, dans une pharmacie; mais là, les opinions de Durand lui valurent de nombreux tourments, aussi se décida-t-il à quitter la France, et, le 26 avril 1816, il s'embarquait pour les États-Unis.

Il s'établit d'abord à Boston, puis à Philadelphie, où il s'occupa de la fabrication des produits chimiques, mais il se vit

obligé d'y renoncer à la suite d'accidents sérieux que lui occasionna la manipulation des sels mercuriaux. Il se résolut donc de reprendre sa première profession, mais avant qu'il pût entrer dans la maison de M. Ducatel, de Baltimore, il dut aller dans l'intérieur du pays offrir ses services à un fabricant de couperose. C'est dans ce voyage que, l'esprit rempli des descriptions les plus horribles des cruautés les plus atroces des Indiens, il se trouva tout à coup entouré par une bande de ces sauvages; ceux-ci, heureusement, étaient ralliés au gouvernement des États-Unis. Mais, si ses appréhensions n'avaient été que peu fondées, elles n'avaient pas été moins vives, et il en garda toujours le souvenir. C'est à cette époque que Durand commença à étudier la botanique nord-américaine, à laquelle il consacrait tous les loisirs que lui laissait l'exercice de la pharmacie chez M. Ducatel, dont il devint bientôt le gendre et le successeur. En 1824, ayant décidé de quitter Baltimore pour fonder une pharmacie à New-York, il traversa la mer pour venir en France se procurer tout le matériel dont il avait besoin, et, à son retour, il créa un établissement d'un genre encore inconnu aux États-Unis, semblable à nos plus belles pharmacies, et qui devint des plus importants.

Le succès obtenu par Élias Durand était dû à la nouveauté de son aménagement sans doute, mais surtout à l'excellente réputation qu'il s'était faite comme pharmacien à Baltimore; aussi les premiers médecins de la ville lui accordèrent aussitôt leur protection. Élias Durand eut soin de se procurer toutes les nouveautés pharmaceutiques dès qu'il connaissait leur existence par les nombreuses publications qu'il recevait. Le premier, il fit usage, à New-York, d'un appareil à eau de Seltz, et bientôt il imagina un nouvel appareil, supérieur à tout ce qui existait jusqu'alors. Il prenait le plus grand soin de diriger l'éducation pratique et scientifique de ses élèves, et plusieurs des meilleurs pharmaciens des États-Unis, qui l'ont eu pour maître, ont cité des exemples touchants de la sollicitude avec laquelle il suivait leurs travaux et encourageait leurs efforts.

Les soins qu'exigeait la direction d'une pharmacie importante et celle d'une vaste fabrique d'eaux gazeuses ne détournèrent pas Élias Durand de l'étude de la botanique à laquelle

il consacrait tous ses instants de liberté. Il distribua de nombreux spécimens des plantes de l'Amérique du Nord à ses correspondants en Europe, et publia les descriptions des plantes récoltées par Pratten, par le docteur Kane, etc.

En 1868, il revint pour la seconde fois en France, où il se plut à causer du temps passé avec quelques vieux amis de la *grande armée*, et à visiter nos établissements scientifiques. Lors de la visite qu'il fit aux collections botaniques du Muséum, il reconnut que la collection des plantes de l'Amérique du Nord était incomplète, et, pour combler cette lacune, il résolut de donner au Muséum toute sa collection particulière. Mais comme il tenait à ce que notre collection nationale reçût une série aussi complète des végétaux de sa patrie d'adoption, il devint le souscripteur de toutes les récoltes faites dans les diverses expéditions botaniques nord-américaines, et, en 1868, il rapporta au Muséum d'histoire naturelle un herbier composé de plus de 10,000 espèces et de plus de 100,000 échantillons, qui est aujourd'hui conservé à part dans nos galeries de botanique sous le nom d'*herbier Durand*.

A la suite de ce voyage, Élias Durand a publié une notice sur les vignes de l'Amérique du Nord, qui a été publiée dans les Actes de la Société Linnéenne de Bordeaux et dans le Bulletin de la Société d'Acclimatation. Il continua ses recherches pour ajouter de nouvelles richesses au trésor botanique dont il avait doté le Muséum, et travailla à cette œuvre jusqu'à ce que l'âge venant, et par suite l'affaiblissement intellectuel et physique, il fut obligé de renoncer à toute occupation. Il avait alors réuni environ 5,000 espèces qui vont grossir de précieux échantillons l'*herbier Durand*.

Le 14 août 1873, Élias Durand s'est éteint dans sa quatre-vingtième année, honoré et respecté de tous ceux qui l'ont connu, comme en témoignent les notices publiées par M. Asa Gray et par M. William Procter, qui devait le suivre si promptement dans la tombe. Nous avons cru que notre devoir était d'adresser aussi un dernier témoignage de respect à ce fils de la France, qui, sur la terre étrangère où il avait trouvé honneurs et fortune, n'a pas oublié la mère patrie et l'a enrichie de précieuses collections scientifiques. J. Léon Soubeiran.

Extrait d'un rapport fait à la commission chargée par l'Assemblée nationale d'examiner une proposition relative à la législation des eaux minérales ; par M. Labelonye, membre de cette commission.

Voici les conclusions de ce rapport que nous regrettons de ne pouvoir pas insérer *in extenso :*

1° Il y a lieu de modifier les conditions d'expédition et de vente des eaux minérales naturelles ;

2° Il pourrait être dangereux de ne pas les soumettre à un certain contrôle ; mais celui-ci doit se borner à une surveillance tutélaire, exercée par l'État, uniquement dans le but d'empêcher l'exploitation d'une source minérale qui contiendrait des principes de nature à compromettre la santé ;

Cette déclaration permettra au ministre compétent d'interdire la vente des eaux, dont l'usage pourrait être dangereux, et, dans tous les cas, d'éclairer les médecins et le public sur la composition véritable d'une eau minérale ;

3° J'estime dès lors qu'une simple déclaration du propriétaire d'une source, faite dans les conditions précédemment indiquées, suffit pour garantir la santé publique ;

4° En conséquence, il n'y a pas lieu de maintenir les dispositions des articles 1, 2, 3 et 4 de l'ordonnance de 1823, en ce qu'ils ont de relatif à la vente et l'expédition des eaux minérales ;

5° Il est rationnel d'établir une distinction entre les eaux minérales usuelles ou alimentaires et les eaux médicinales, et de déterminer, en conséquence, les conditions auxquelles elles peuvent être livrées à la consommation. Il n'y a aucun inconvénient à laisser libre, la vente des eaux usuelles ou alimentaires ; mais il me paraît nécessaire de soumettre celle des eaux médicinales aux règles établies pour la livraison des autres médicaments simples ou composés, en attribuant aux pharmaciens seuls le droit de les vendre, en dehors de la source ;

6° Afin d'avoir une surveillance efficace, il me paraît utile de confier aux Écoles de pharmacie et aux comités d'hygiène,

l'inspection tant des dépôts d'eaux minérales naturelles que des fabriques d'eaux minérales artificielles, et de soumettre la vente de ces dernières aux mêmes règles que celles des eaux minérales naturelles.

SÉANCE DE LA SOCIÉTÉ DE PHARMACIE DE PARIS DU 4 MARS 1874.

Présidence de M. Planchon, *Vice-Président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et adopté.

La correspondance manuscrite comprend :

Une note de M. Stanislas Martin qui offre à la Société pour le musée de l'École : 1° un échantillon de fruits de l'*Amomum melegueta* qui fournit la graine de Paradis ; 2° plusieurs échantillons d'or natif et d'or combiné provenant de la Californie. M. le président adresse des remercîments à M. St. Martin.

Une lettre de M. Phallide, pharmacien à Bukarest, qui envoie une note sur le moyen de préparer sûrement et rapidement les émulsions huileuses, en employant des proportions déterminées, qu'il indique, de gomme et d'eau.

M. Buignet fait remarquer qu'un pharmacien anglais, M. Overbeck, a déjà publié sur le même sujet un travail qui a paru dans le *Journal de pharmacie et de chimie* en 1851, et que les résultats annoncés aujourd'hui par M. Phallide confirment ceux qui avaient été obtenus par M. Overbeck.

M. Bourgoin parle dans le même sens.

M. Mayet dit qu'il a fait autrefois de nombreuses expériences sur la préparation des émulsions huileuses, et qu'il a constaté que la proportion de gomme doit augmenter avec la consistance de l'huile. M. Hoffmann ajoute qu'il a fait la même constatation.

M. Thomas envoie une note sur la construction des aréomètres. (Renvoyée à la commission déjà nommée dont M. Grassi est rapporteur.)

La Société de médecine et de chirurgie de Bordeaux envoie deux mémoires de MM. Armaingaud et Levieux sur les réformes à apporter à nos institutions d'hygiène publique.

La correspondance imprimée comprend : 1° un exemplaire de l'Annuaire de M. Méhu ; 2° un mémoire intitulé *de la Quinimétrie*, par M. Guilliermond fils, de Lyon (renvoyé à la commission déjà nommée pour examiner les procédés de dosage de la quinine dans les quinquinas) ; 3° le Bulletin des travaux de la Société de pharmacie de Bordeaux ; 4° le Journal de pharmacie et de chimie ; 5° la Gazette médicale de Bordeaux ; 6° trois brochures de M. Ferrand de Lyon ayant pour titre : I° Vœux de la pharmacie française exprimés par les Sociétés pharmaceutiques de France aux congrès de 1857 à 1870 ; II° de la création d'un Codex ou formulaire légal universel ; III° cadavres et cimetières ; 7° un numéro du Journal de pharmacie qui se publie à Vienne ; 8° un numéro du Journal de pharmacie d'Alsace-Lorraine ; 9° un numéro du Journal de Philadelphie ; 10° la Revue d'électrothérapie de Bruxelles ; 11° le Journal de pharmacie d'Anvers ; 12° un volume intitulé : Annuaire de pharmacie et comptes rendus de la conférence annuelle des pharmaciens anglais (renvoyé à M. L. Soubeiran) ; 13° un numéro de la Réforme de Madrid ; 14° un numéro de l'Art dentaire ; 15° un numéro du Moniteur de thérapeutique.

M. Bussy rend compte des séances de l'Académie des sciences, et signale particulièrement les travaux suivants : 1° les Volcans des Cordillères et leurs eaux acides (voir page 289) ; 2° Action de l'eau sur le plomb ; par MM. Mayençon et Bergeret. (Voir page 287.)

M. Boudet a la parole pour rendre compte des travaux présentés à l'Académie de médecine.

Il résume d'abord un travail de M. Personne dont M. Bussy a déjà parlé dans la dernière séance et qui concerne l'action du chloral sur les matières albuminoïdes.

Dans la séance qui a suivi celle où M. Personne a fait cette communication, M. Georges Hirn a demandé l'ouverture d'un paquet cacheté déposé depuis longtemps, et il a réclamé, pour M. Dujardin-Beaumetz et pour lui, la priorité de la découverte des propriétés antiseptiques du chloral. Le point de départ de ces deux expérimentateurs avait été le bon résultat obtenu en employant le chloral en solution pour le pansement des plaies.

Sur le désir de M. Personne qui veut continuer et terminer

ses expériences qui paraissent un peu différentes de celles des précédents auteurs, la question de priorité ne sera jugée que postérieurement par l'Académie.

A ce propos M. Bussy annonce que le chloral en injections *intra-veineuses* a été employé avec succès par M. Oré de Bordeaux dans un cas de tétanos suivi de guérison. (V. p. 314.)

M. Boudet donne ensuite communication à la Société de ses expériences relatives à l'action de l'eau sur les tuyaux de plomb, et il analyse les principaux points du rapport qu'il a présenté à ce sujet au conseil de salubrité et qui a paru dans le dernier numéro du *Journal de pharmacie et de chimie* (mars 1874).

M. Méhu fait remarquer que le zinc *neuf* est, comme le plomb, facilement et rapidement attaqué par l'eau de pluie et qu'il se recouvre d'un enduit blanchâtre assez considérable.

M. Lefort fait connaître à la Société les résultats du travail qu'il a présenté à l'Académie de médecine, sur le rôle du phosphore et des phosphates dans la putréfaction. (Voir page 257.)

M Boudet fait remarquer que l'Académie de médecine a pris en grande considération le travail de M. Lefort et que M. Pasteur est venu à la dernière séance exposer ses idées sur la fermentation putride, en priant tous ses collègues de l'aider par leurs observations à résoudre cette question : peut-il se produire dans l'économie une fermentation à l'abri du contact de l'air ?

M. Gobley demande à M. Lefort s'il est parfaitement sûr de la formation du phosphure de soufre, car on connaît la grande tendance du phosphore à s'unir à l'oxygène. Il rappelle que dans les expériences qu'il a faites sur le jaune d'œuf et la matière cérébrale, il a toujours trouvé le phosphore uni à l'oxygène.

Il exprime la crainte que les expériences de M. Lefort ne soient pas assez nombreuses pour pouvoir affirmer que c'est du phosphure de soufre qui se forme, dans les circonstances qu'il indique.

M. Méhu a fait des expériences nombreuses et suivies avec du sang et du phosphate de chaux, et en recherchant par le procédé Mitscherlich le phosphore qui aurait pu se former, il a toujours obtenu un résultat négatif.

M. Lefort répond à M. Gobley qu'il n'y a pas formation de phosphore libre qui produirait la phosphorescence, mais de phosphure de soufre qui devient phosphorescent au contact de l'air et de l'eau.

Discussion sur les causes qui rendent l'urine ammoniacale.

M. Latour dit qu'il lui paraît impossible d'admettre la présence de l'ammoniaque *libre* dans les urines à réaction fortement acide, et que la présence des sels ammoniacaux dans l'urine, signalée par M. Roucher comme un fait peu connu, mérite une attention spéciale; mais il ne croit pas que ces sels, dont la proportion est faible et très-variable aient de l'influence sur la production des urines ammoniacales dans les cas étudiés par MM. Gosselin et Robin. Il ajoute que le procédé de dosage indiqué par Neubauer exige beaucoup de soins et recèle des causes d'erreur bien difficiles à éviter.

M. Méhu dit que l'urate acide d'ammoniaque pourrait donner de l'ammoniaque à la moindre élévation de température; mais comme l'acide urique n'agit pas sur le tournesol, ce n'est pas à ce corps qu'il faut attribuer la réaction de l'urine, mais bien à un phosphate acide.

M. Poggiale se propose d'examiner les trois questions suivantes :

1° L'urine devient-elle spontanément alcaline dans la vessie?

2° L'urée est-elle transformée en ammoniaque par l'action d'un ferment ou d'une réaction chimique?

3° Quelle est l'action du mucus ?

De nombreuses observations permettent de répondre affirmativement à la première question.

M. Pasteur, continue M. Poggiale, pense, sans pouvoir le prouver, que la présence des ferments est nécessaire à la conversion de l'urée en carbonate d'ammoniaque. M. van Tieghem et d'autres observateurs ont trouvé dans l'urine fraîche ou conservée dans des vases, une torulacée et des champignons microscopiques. Tout récemment encore MM. Pasteur et Gayon ont observé au microscope dans l'urine, quelques jours après un sondage, de nombreux organismes, entre autres une torulacée et des bactéridies mobiles.

D'un autre côté, M. Pasteur a fait remarquer, à propos des

altérations de l'urine, que ce liquide ne devient jamais alcalin tant qu'il est en contact avec l'air pur, débarrassé des poussières qu'il tient en suspension. M. Pasteur a pu conserver ainsi des urines, pendant des années, sans aucune altération. Ce fait est certainement très-important, mais il ne prouve pas absolument que la conversion de l'urée en carbonate d'ammoniaque soit due à l'action des ferments. Pour admettre cette hypothèse, il faut des expériences plus nombreuses et plus concluantes.

La conversion de l'urée en carbonate d'ammoniaque est-elle le résultat d'une action *chimique?* M. Poggiale rappelle d'abord que M. Wœhler a obtenu l'urée artificiellement, en unissant l'acide cyanique à l'ammoniaque et que le cyanate d'ammoniaque a exactement la même composition que l'urée; il ajoute que la cyanamide est de l'urée moins deux molécules d'eau, et que l'urée est elle-même du carbonate d'ammoniaque moins deux molécules d'eau. Si donc on ajoute à l'urée deux molécules d'eau, on la convertit en carbonate d'ammoniaque. Il suffit de chauffer une solution d'urée à 140° dans un tube scellé pour qu'elle se dédouble en absorbant les éléments de l'eau et en formant de l'acide carbonique et de l'ammoniaque. Berzélius assure même qu'une dissolution étendue d'urée se décompose tant qu'on la fait bouillir et qu'elle produit une grande quantité d'ammoniaque.

On sait que la potasse caustique et l'acide sulfurique opèrent également la conversion de l'urée en acide carbonique et en ammoniaque.

Une solution d'urée donne avec l'azotate d'argent de l'azotate d'ammoniaque et du cyanate d'argent. Il est évident que dans ces diverses réactions ce n'est pas par l'action des ferments que l'urée se dédouble en ammoniaque et en acide carbonique en s'unissant aux éléments de l'eau. Ces réactions ressemblent à une foule d'autres réactions.

On a considéré l'urée comme une amide. Les amides représentent des sels ammoniacaux moins de l'eau, et une de leurs propriétés caractéristiques est d'absorber de nouveau les éléments de l'eau soit directement, soit sous l'influence de certains agents. C'est ainsi que l'acétamide et l'oxamide, en se

combinant avec l'eau, produisent de l'acétate d'ammoniaque où de l'oxalate d'ammoniaque. Ces réactions ne présentent-elles pas la plus grande analogie avec celle qui nous occupe dans ce moment? La présence d'un ferment est-elle nécessaire pour les expliquer? Évidemment non.

S'il n'est pas absolument démontré, dit M. Poggiale, que la conversion de l'urée en carbonate d'ammoniaque est le résultat d'une action chimique, aucune expérience ne prouve que les ferments soient nécessaires. M. Poggiale préfère la première hypothèse.

M. Poggiale fait observer, en terminant, que la production du carbonate d'ammoniaque coïncide toujours avec l'altération du mucus vésical ou la présence du pus.

M. Méhu dit que chez les calculeux l'urine chargée de pus et alcaline ne peut sortir de la vessie à cause de sa consistance qui provient de l'action de l'ammoniaque sur le pus.

M. Roucher cite un fait qui ne s'accorde pas avec la théorie de M. Pasteur. Vingt échantillons de différentes urines sont conservés à l'air et dans les mêmes conditions. Au bout d'un temps variable les uns deviennent acides et les autres alcalins. On ne tient donc pas assez compte, suivant lui, des éléments inconnus de l'urine.

M. Bussy défend les expériences de M. Pasteur qui sont faites avec le plus grand soin et la plus grande exactitude.

M. Lebaigue demande si le procédé Musculus pour l'essai de l'urée a été vérifié par quelque membre de la Société parce qu'il l'a essayé sans succès.

M. Roucher, reprenant la question de l'ammoniaque libre et de ses combinaisons salines dans l'urine, dit que Neubauer et Vogel ne parlent pas de l'alcali libre, et ajoute que les procédés employés pour constater sa présence sont défectueux à cause du temps qu'ils exigent et de la décomposition que l'urée peut subir. Il indique un moyen simple qu'il a souvent employé avec succès. Ce moyen consiste à ajouter à l'urine deux fois son volume d'alcool et un peu de sulfate de magnésie. Le précipité qui se forme presque immédiatement renferme du phosphate ammoniaco-magnésien au moment même de l'émission.

La séance est levée à quatre heures.

—

REVUE MÉDICALE.

La transfusion du sang dans l'anémie; par M. Béhier.

M. Béhier a publié dans la *Bulletin général de thérapeutique* une excellente leçon sur la transfusion du sang dans l'anémie, suivie d'un succès complet, chez une femme de vingt et un ans, entrée à l'Hôtel-Dieu le 24 janvier 1874. Le 12 janvier elle fut prise de métrorrhagie; le sang s'échappa à flots, et elle continua à perdre du sang avec abondance jusqu'au moment où on la transporta à l'hôpital. La face et la peau étaient alors d'une pâleur livide. Un sang pâle, fluide, lent à se coaguler, continuait à s'écouler et la malade éprouvait des syncopes. Les symptômes allèrent s'aggravant jusqu'au 29; la situation paraissait désespérée et la mort imminente. Il fallait donc prendre un parti immédiat et décisif. Cette femme se mourait d'anémie; le sang qu'elle avait perdu, elle était incapable de le refaire, vu l'atonie de toutes les fonctions et les vomissements incoercibles. Il ne restait plus qu'une ressource, c'était de pratiquer la *transfusion du sang.*

Après avoir fait connaître les appareils de MM. Oré, Roussel, Moncoq, Mathieu et Belina, M. Béhier a décrit le procédé très-simple qu'il a employé et qui consiste : 1° à serrer le bras du malade au-dessus du pli du coude; 2° à pratiquer avec la lancette une ponction sur la veine distendue exactement comme dans la saignée; 3° à introduire dans l'ouverture de la veine la canule obturée par le mandrin mousse; 4° à pratiquer la saignée sur le bras de la personne qui donne son sang pour l'opération; 5° à recevoir ce sang dans la cuvette de l'appareil qu'on veut employer après y avoir fait passer de l'eau chauffée à 40°; 6° enfin à mettre l'appareil en mouvement après avoir retiré vivement le mandrin de la canule du transfusé et l'avoir remplacé par la canule qui termine l'appareil; on doit retirer rapidement la ligature jetée sur le bras du malade.

Le 29 janvier, à dix heures du matin, M. Béhier pratiqua la

transfusion de 80 grammes de sang. Agitation, léger délire, idées tristes, terreurs, dyspnée, cris douloureux. Une heure après, la malade a la force de soulever la tête, boit sans peine et avidement de l'eau vineuse qu'elle ne *vomit point*. Il lui semble que les pieds et le ventre enflent. La face est légèrement cyanosée. A une heure de l'après-midi, les mains se réchauffent, le pouls est vif, assez fort; la malade parle et déclare se sentir mieux; à deux heures, la face est légèrement colorée; plus de délire ni d'agitation. On ne la reconnaîtrait plus. A quatre heures, elle a pu prendre du bouillon et près d'une bouteille de vin vieux sans aucun vomissement. La céphalalgie a disparu; le suintement sanguinolent par la vulve a totalement cessé. Sommeil pendant toute la nuit. Le lendemain, un potage est parfaitement supporté, ainsi qu'un jaune d'œuf battu dans du bouillon. Le 4 février, la malade mange, dort, fonctionne normalement et a repris toute l'alacrité de son caractère. Elle est sortie de l'hôpital dans les premiers jours de mars. P.

De l'anesthésie produite chez l'homme par les injections de chloral dans les veines; par M. Oré.

Des expériences nombreuses, variées, fréquemment répétées m'ont appris que le chloral *injecté dans les veines* constitue *le plus puissant de tous les anesthésiques;* il suffit alors de 2, 3, 4, 6 grammes de chloral, suivant le poids de l'animal, pour le plonger immédiatement dans un état d'insensibilité, qu'aucun excitant, *à part les courants électriques*, n'est capable de faire cesser. Cette insensibilité qui ressemble à celle du cadavre, dure pendant une, deux, trois, cinq heures; et, alors que les fonctions de l'axe cérébro-spinal sont momentanément anéanties, au double point de vue de la sensibilité et de la motilité, la respiration continue calme et régulière. Il est pour moi expérimentalement démontré aujourd'hui que le chloral, administré par la méthode de l'injection dans les veines, *est un anesthésique chirurgical bien supérieur au chloroforme.*

Restait à vérifier si l'expérience, transportée de l'animal à l'homme, amènerait le même résultat: le fait suivant ne laissera, je l'espère, aucun doute à cet égard.

J'ai reçu dans mon service à l'hôpital Saint-André de Bordeaux (salle 10, lit 14) un homme de cinquante-deux ans qui,

à la suite *d'un léger écrasement de l'extrémité du médius gauche*, a vu survenir de la contracture des muscles masticateurs, suivie bientôt d'un tétanos traumatique confirmé.

A son entrée à l'hôpital, le trismus était très-marqué, l'écartement des mâchoires ne dépassait pas 5 millimètres, les muscles de la nuque et du cou, fortement contracturés, ne permettaient aucun mouvement dans cette région, la tête était renversée en arrière. Les membres, le tronc même, possédaient encore une certaine liberté dans leur jeu physiologique, quand le malade était en repos; mais le moindre effort pour se mouvoir, pour parler, pour avaler, amenait brusquement des contractions généralisées à tout le système musculaire.

L'extrémité du doigt médius gauche présentait, avec une légère contusion, une ecchymose sous-unguéale. *La moindre pression en ce point déterminait immédiatement une exagération dans la roideur tétanique et des douleurs intolérables.*

En présence de cet état, je n'hésitai pas un instant à recourir à l'emploi du *chloral en injection intra-veineuse.*

Le 9 février, à cinq heures du soir, j'injectai deux fois, à trois ou quatre minutes de distance, dans une des veines radiales droites, une solution de 9 grammes d'hydrate de chloral dans 10 grammes d'eau.

Immédiatement après la seconde injection, le malade tombait dans un sommeil tranquille : la respiration, d'abord accélérée, devenait calme et régulière. Le pouls qui, avant l'injection, marquait 90 pulsations, descendait à 70; la roideur musculaire disparaissait presque complétement; les mâchoires s'écartaient de 3 centimètres et donnaient passage à la langue.

L'anesthésie était si complète que j'ai pu explorer à mon gré le doigt écrasé, alors qu'avant l'injection la moindre pression y occasionnait les douleurs les plus vives. Pensant que si je régularisais cette situation, je pourrais peut-être écarter la cause des phénomènes tétaniques, je me décidai à faire l'*avulsion* de l'ongle. J'introduisis sous lui la pointe d'une paire de ciseaux que je fis filer d'avant en arrière. Il fut ainsi divisé en deux moitiés que j'arrachai ensuite successivement avec des pinces. Cela fait, avec la pointe d'un bistouri je donnai à la plaie une netteté qu'elle n'avait pas. Pendant tout le temps

que dura cette opération, *ordinairement si douloureuse*, le malade ne proféra pas les plus légères plaintes, ne fit pas le moindre mouvement.

J'ai revu le malade à neuf heures du soir : il dormait profondément, l'anesthésie durait encore. J'ai pu, sans le réveiller, le pincer avec force sur les membres inférieurs, sur la joue, *promener mon index sur la conjonctive oculaire, sans déterminer le moindre mouvement réflexe.* Or il est démontré aujourd'hui que, à la suite des inhalations de chloroforme, quand ce dernier phénomène se produit, la sensibilité est absolument éteinte. Le malade ne s'est réveillé qu'à quatre heures dn matin.

Le 10 février, à cinq heures trente minutes du soir, je fis une deuxième injection de 10 grammes de chloral dans une des veines de l'avant-bras droit. En quelques minutes, le malade tombait dans le même coma que la veille, et la sensibilité disparaissait de nouveau.

A onze heures du soir, c'est-à-dire cinq heures et demie après l'injection, je *pus enfoncer une épingle dans la peau des membres et de la poitrine,* sans provoquer le moindre signe de douleur, sans déterminer le moindre mouvement réflexe. Le malade se réveilla à deux heures du matin : le sommeil anesthétique avait duré huit heures.

Le 11 et le 12 février, j'ai fait de nouvelles injections de 9 grammes d'hydrate de chloral, qui a produit absolument la même insensibilité.

Le 28 février, le malade était en pleine convalescence.

HYGIÈNE PUBLIQUE.

Sur l'explosion qui a eu lieu le 27 décembre 1873, *dans une fabrique d'amorces pour jouets d'enfants,* cours de Vincennes, n° 34.

Le 27 décembre 1873, une explosion formidable se produisit dans une fabrique d'amorces pour jouets d'enfants, cours de Vincennes, n° 34, appartenant à M. Masson. Sept femmes

qui travaillaient dans cette usine, succombèrent à la suite de ce désastre et trois furent grièvement blessées; les voisins éprouvèrent une violente commotion.

Cette fabrique se composait de deux ateliers pour le collage, l'impression et le découpage des papiers et de deux séchoirs, l'un au rez-de-chaussée à air libre, l'autre au premier étage. Le découpage des feuilles et la mise en boîtes se faisaient au rez-de-chaussée. Le chlorate de potasse et le phosphore, séparés l'un de l'autre, étaient déposés dans le sous-sol.

On fabriquait les amorces, en déposant avec un appareil particulier sur des feuilles de papier, des gouttes d'un mélange d'eau gommeuse, de phosphore et de chlorate de potasse. On séchait ensuite les feuilles, puis on les découpait en petits morceaux chargés d'une faible quantité de matière fulminante. Les ateliers étaient établis dans un petit pavillon en construction légère.

A quelle cause peut-on attribuer l'explosion ? Elle n'a pas été causée évidemment par le phosphore et le chlorate de potasse déposés dans le sous-sol, puisqu'on assure en avoir trouvé plusieurs kilogrammes parfaitement intacts. Le feu a dû prendre, soit en opérant le mélange de chlorate de potasse et de phosphore, si on n'a pas eu le soin de faire cette opération dans la cour, soit en découpant les feuilles chargées d'amorces, si on n'a pas pris la précaution de les rendre légèrement humides, avant le découpage, et si on n'a pas placé les feuilles à découper de façon à ne pas les enflammer, dans le cas d'explosion d'une amorce, soit enfin dans le séchoir, si on n'avait pas placé le foyer à l'extérieur du séchoir, et si on n'avait pas entouré les tuyaux de chaleur d'une toile métallique assez serrée et assez éloignée des tuyaux pour empêcher les feuilles de s'enflammer. Les deux dernières causes sont beaucoup plus probables que la première. Quoi qu'il en soit, l'explosion ne peut être attribuée qu'à un défaut de précautions de la part de l'industriel ou des ouvrières. L'instruction a prouvé, en effet, que M. Masson faisait éclairer l'atelier avec des lampes au pétrole que les femmes allumaient elles-mêmes avec des allumettes ordinaires, et que les ouvrières apportaient leurs chaufferettes dans l'atelier. Un témoin a déclaré qu'on marchait

souvent sur les feuilles et qu'elles faisaient ainsi explosion. On les desséchait quelquefois sur les chaufferettes.

Comment concevoir maintenant que, dans une petite fabrique d'amorces pour jouets d'enfants, un accident aussi grave ait pu se produire? Comment expliquer la détonation effroyable que l'on a entendue à une grande distance, qui a réduit ce petit établissement en un amas de décombres et qui a ébranlé les maisons voisines? En admettant l'explosion de toute la matière fulminante déposée sur les papiers, on peut affirmer qu'une pareille catastrophe n'aurait pas eu lieu, si on avait continué à fabriquer des amorces dans les conditions normales.

L'enquête a dû prouver qu'en raison de l'approche du jour de l'an, la fabrication était devenue très-active, qu'il existait en magasin une quantité considérable de produits fabriqués, qu'on ne les enlevait pas tous les jours, comme cela est prescrit aux fabricants d'amorces, et que, peut-être, il existait dans l'usine, comme on l'a annoncé, un approvisionnement de fulminate de mercure ou une quantité considérable de mélange de phosphore et de chlorate de potasse.

Le décret du 31 décembre 1866 comprend la fabrication des amorces fulminantes dans la première classe des établissements insalubres ou dangereux ; mais dans une addition à la nomenclature annexée à ce décret, en 1872, les amorces fulminantes *pour pistolets d'enfants* ne figurent plus que dans la deuxième classe. Les dangers de cette industrie pour les ouvriers et même pour les voisins, l'habitude si regrettable des industriels de ne pas exécuter exactement les prescriptions de l'administration, les accidents si redoutables qui se renouvellent trop souvent, sont de nature à déterminer l'autorité à replacer dans la première classe des établissements dangereux la fabrication des amorces fulminantes pour jouets d'enfants. Quelle que soit l'importance de ces fabriques, il importe qu'elles soient établies loin des habitations et dans des constructions en planches.

M. Masson a été condamné à un an de prison. P.

VARIÉTÉS.

Nouveau réactif de la morphine. — A la dernière session du Congrès des pharmaciens anglais, M. L. Siebold a indiqué un réactif très-sensible de la morphine. Il chauffe doucement la matière suspecte avec quelques gouttes d'acide sulfurique pur et y ajoute une très-petite quantité de perchlorate de potasse pur. Le liquide prend immédiatement une teinte brun foncé qui s'étend bientôt à tout l'acide. On reconnaît ainsi la présence de 0,0001 de morphine; il est nécessaire que le sel ne contienne pas de traces de chlorate. Aucun autre alcaloïde ne donne rien de semblable dans les mêmes conditions. (*Pharm. journ.*, p. 309, octobre 1873.)

Moyens de faciliter l'administration de l'huile de ricin. — Le goût nauséeux et désagréable de l'huile de ricin fait que quelques malades ne peuvent surmonter leur répugnance, bien que l'action de ce médicament ne puisse, dans quelques cas, être remplacée par celle d'aucun autre purgatif. Aussi de nombreux essais ont-ils été faits pour trouver un moyen de déguiser la saveur de l'huile de ricin, mais presque toujours les procédés indiqués présentaient des inconvénients qui en rendaient l'emploi au moins difficile. M. E. Gregay a trouvé qu'un des expédients les plus commodes consistait à mêler l'huile à une infusion de graines de lin édulcorée et aromatisée. Il a eu recours aussi avec succès à un mélange d'huile de ricin, de mucilage de gomme additionné de sirop de sucre, et aromatisé avec quelques goutes d'esprit de menthe poivrée ou d'un autre arome. Il s'est bien trouvé aussi d'additionner l'huile de ricin de quelques gouttes de chloroforme et d'essence d'anis qu'il mêle à du mucilage de gomme et dont il fait avec de l'eau une liqueur de 2 onces. A ces procédés nous ajoutons celui indiqué par un correspondant du *Philadelphia medical Times*, qui propose de faire un mélange par

parties égales d'huile de ricin et de glycérine aromatisé avec quelques gouttes d'essence de cannelle.

(*Pharm. journ.* du Canada, septembre 1873.)

Analyse du sclerotium giganteum, Tuckhaoë.—Cette production fongoïde, qui jouit d'une haute réputation comme alimentaire sous le nom de *pain des Indiens*, a été analysée en 1871 par M. Ryland T. Brown qui y a trouvé du glucose 0,93, de la gomme 2,60, de la pectine 17,34, une matière azotée insoluble 0,36, du ligneux 64,45, de l'eau 14,16 et des cendres 0,16. Il semble d'après cette analyse que la réputation du pain des Indiens comme aliment ne repose pas sur un fondement sérieux. Il faut cependant observer que les Chinois ont aussi en haute estime une substance analogue le *foulin*, rapporté par les naturalistes au *Pachyma Cocos* et que M. Hanbury a trouvé riche aussi en pectine. (*Report of the Commissionner of agriculture for* 1871, Washington, p. 98, 1872.)

L. S.

Mort par inhalation d'éther méthylique.—Une femme fut endormie par cet éther pour subir l'ovariotomie. Elle en respira environ 20 grammes. L'anesthésie était complète, lorsque les pupilles se dilatèrent, le pouls et la respiration s'arrêtèrent; la femme était morte. (*Med. Times and gaz.*, et *Journal de thérapeutique.*)

Mort par l'éther. — Un enfant de quatorze ans fut soumis à l'éther pour l'opération de l'iridectomie, à South Haut's Infirmary. Après avoir inhalé 25 grammes d'éther, le malade fut pris de spasmes, la face était cramoisie, le pouls était faible; on cessa l'inhalation, et l'opération fut faite. Au bout d'une minute le pouls et la respiration s'arrêtèrent; l'enfant était mort. (*British medical journal* et *Gazette hebdomadaire.*)

Jurisprudence professionnelle; par M. GUERRIER, avocat à la cour d'appel (1).—Une Société de secours mutuels a-t elle le droit d'avoir, pour l'usage spécial de ses membres, un dépôt de médicaments, alors que ces remèdes doivent être donnés gratuitement auxdits malades ? Ce dépôt peut-il être tenu par une personne non diplômée, dans une localité où résident médecins et pharmaciens, étant admis que ce dépôt ne contiendra que des médicaments divisés et cachetés par un pharmacien étranger à la localité? — Telles sont les deux questions ou plutôt la question qui nous est de nouveau soumise par quelques lecteurs. Nous disons que ces deux questions n'en font qu'une; à proprement parler, la seconde partie de la proposition n'est qu'un corollaire de la première, et la solution est la même. Ce n'est pas la première fois que nous avons à nous occuper de la vente des médicaments, et déjà nous avons eu à traiter cette thèse. Nous ne ferons donc que rappeler brièvement la théorie générale sur la mise en vente des remèdes, pour examiner le point spécial qui nous est soumis, et dont la solution se trouve dans le principe absolu qui régit cette matière.

Aux termes des articles 34 et suivants de la loi du 21 germinal an XI, la distribution, *même gratuite*, de médicaments par un individu qui n'a pas le droit d'en débiter, constitue un délit.

Les seules personnes munies d'un diplôme de pharmacien peuvent débiter des médicaments, sauf les rares exceptions édictées par la loi, notamment celle de l'article 27 de la loi de germinal en faveur des officiers de santé et médecins établis dans les endroits où n'existe pas d'officine ouverte.

Voilà la règle : règle édictée dans un double but et pour sauvegarder un double intérêt.

Le pharmacien, en effet, a acquis par de longues études et des sacrifices de toute nature un monopole qu'il faut respecter et protéger, et surtout il faut mettre le public en garde contre l'exploitation trop fréquente des empiriques, qui abusent de la crédulité publique pour vendre des drogues sans efficacité ou même nuisibles à la santé.

(1) *Union médicale.*

La gratuité des médicaments ne serait pas suffisante pour en autoriser le débit, car il suffirait à l'empirique de se faire payer sa consultation pour être rémunéré.

Il faut donc admettre que cette prohibition de vendre ou distribuer gratuitement des médicaments par d'autres personnes que des pharmaciens diplômés est générale et absolue, et que les expressions contenues expressément dans la loi doivent être rigoureusement maintenues dans les limites qui leur sont tracées.

La jurisprudence s'est souvent prononcée en ce sens ; ainsi un médecin qui, par suite d'un traité fait avec un pharmacien d'une autre ville pour la préparation, l'envoi et le payement du prix des médicaments, fait expédier à ses malades par celui-ci dans cette localité, où d'autres pharmaciens sont établis, des médicaments dont il comprend le prix dans sa note d'honoraires, ce médecin commet la contravention prévue par l'article 36 et est puni en conséquence; nous en trouvons un exemple dans un arrêt de la Cour d'Amiens du 10 février 1854.

La question a été controversée en ce qui concerne les médecins homœopathes, et quelques décisions leur avaient reconnu le droit de se pourvoir de remèdes dans les pharmacies spéciales, mais la jurisprudence nous paraît formée aujourd'hui dans un sens contraire, et l'on peut dire que si, pour un cas donné et exceptionnel, le médecin homœopathe peut acheter dans une pharmacie établie hors de la ville où il exerce des médicaments qu'il ne trouve pas dans la ville, il n'a pas le droit de tenir chez lui, pour tous les cas qui se présenteraient, des médicaments même achetés dans une telle pharmacie. Tel est l'esprit des arrêts d'Angers du 26 septembre 1856, et de l'arrêt de cassation du 6 février 1857.

Mais on nous rappelle que, dans l'espèce qui nous est soumise, il ne s'agit pas d'une spéculation ; que c'est une Société de secours mutuels qui est en cause, et que les médicaments doivent être donnés et non vendus.—Ce sont là sans doute des arguments de fait qui ont leur valeur, mais qui ne sont pas assez puissants pour anéantir les prescriptions si formelles de la loi. — D'ailleurs et en fait, comment admettre que les médicaments arrivent tout dosés et cachetés en dehors de toute

ordonnance de médecin? Cela seul constitue une contravention, et ces paquets auront le caractère de remèdes secrets, ou bien le pharmacien qui les a délivrés aura contrevenu aux règles de sa profession en les donnant sans ordonnance de médecin. Que la personne qui les a pris dans son officine soit un individu ou un être moral appelé Société, la question reste la même; le pharmacien ne peut pas plus les délivrer que la personne qui les achète ne peut les distribuer.

Supposons que la Société de secours mutuels se soit procuré des médicaments dosés et cachetés par un pharmacien d'une autre ville, la distribution, même gratuite, ne pourrait pas en être faite sans violer la loi. L'article 36 de la loi de germinal an XI ne distingue pas, et la Cour d'Amiens a dit avec raison : « Considérant que T... soutient vainement que la fourniture des médicaments était gratuite de sa part, que le fait n'en constitue pas moins un débit de préparations médicamenteuses prohibé, puisque la disposition prohibitive de la loi du 21 germinal an XI est générale et absolue, et qu'elle n'admet aucune distinction entre le débit gratuit et le débit fait à prix d'argent. »

Le législateur a voulu entourer de précautions non-seulement la préparation, mais aussi la vente des drogues entrant au corps humain. C'est pourquoi on prohibe les associations commerciales pour l'exploitation des pharmacies; c'est pourquoi encore on interdit aux pharmacies d'avoir des dépôts ailleurs que dans les officines exploitées par des diplômés. C'est qu'en effet la distribution d'un remède, même bien préparé, peut devenir dangereuse si elle est délivrée, imprudemment, à une dose trop forte, etc., et si le pharmacien lui-même ne distribue pas les remèdes, qui sera responsable? Quelle sera la garantie du malade? *(La fin prochainement.)*

La séance publique annuelle de l'Académie de médecine a eu lieu le 17 mars dernier; M. Béclard a prononcé l'éloge de M. Louis.

La question suivante est mise au concours par l'Académie de médecine, pour 1874 : *De l'aconitine et de l'aconit.* Ce prix sera de la valeur de 2,000 francs.

La Commission de l'enseignement supérieur a proposé la création de deux Facultés de médecine à Lyon et à Bordeaux.

Les sessions d'examens pour la réception des officiers de santé, pharmaciens, sages-femmes et herboristes de deuxième classe, auront lieu à l'avenir dans les écoles préparatoires de médecine et de pharmacie, au moins deux fois par an, la première au mois d'avril, la seconde au mois de septembre.

Elles seront présidées, suivant la profession, par un professeur de la Faculté de médecine ou par un professeur de l'École supérieure de pharmacie.

La réunion annuelle des sociétés savantes des départements aura lieu à la Sorbonne, du 8 au 11 avril prochain.

Le directeur de l'École supérieure de Pharmacie de Paris est autorisé à accepter, au nom de l'État, le legs fait à ladite école par M. Laroze, suivant son testament en date du 20 avril 1868, et consistant en une somme de 10,000 francs destinée à la fondation d'un prix annuel en faveur du meilleur mémoire sur l'analyse qualitative et quantitative, pour tâcher de prévenir les erreurs dans les rapports ou analyses chimiques.

Par décret du 30 janvier, les médecins et les pharmaciens qui ont été affectés au service des colonies sur leur demande, d'après leur tour de service ou à la suite des concours, sont replacés dans le cadre des ports et de la flotte, après un service colonial de trois années effectives.

Au Sénégal et en Cochinchine, la durée de ce séjour n'est que de deux ans.

Les dispositions relatives au séjour au Sénégal et en Cochinchine seront applicables aux médecins et pharmaciens de 1re et de 2e classe, aussitôt après le concours de 1874.

M. Quetelet, très-connu par de nombreux et importants travaux, vient de mourir.

Un emploi de suppléant pour les chaires de chimie et de pharmacie est créé à l'École préparatoire de médecine et de pharmacie de Clermont-Ferrand.

Une chaire de thérapeutique est créée à l'École préparatoire de médecine et de pharmacie de Rennes.

Nominations. — M. Balbiani est nommé professeur de la chaire d'embryogénie comparée au Collége de France.

M. Gosselin est nommé membre de l'Académie des sciences dans la section de médecine et de chirurgie.

M. Bahnaud, professeur de chimie appliquée, est nommé professeur de thérapeutique (chaire nouvelle) à l'École préparatoire de médecine et de pharmacie d'Angers.

M. Tourron est nommé préparateur du cours d'histoire naturelle à l'École préparatoire de médecine et de pharmacie de Bordeaux.

M. Audouard est nommé préparateur de chimie à l'École préparatoire de médecine et de pharmacie de Nantes.

M. Louveau est nommé professeur adjoint d'histoire naturelle et de matière médicale à l'École préparatoire de médecine et de pharmacie de Rennes.

M. Doué, pharmacien de première classe de la marine, est nommé chevalier de la Légion d'honneur.

M. Hébert est nommé pharmacien de l'Hôtel-Dieu; M. Byasson passe à l'hôpital des cliniques, M. Prunier à celui du Midi et M. Portes à Lourcine.

M. Bureau, aide-naturaliste, est nommé professeur de botanique (chaire créée) au Muséum d'histoire naturelle.

REVUE DES TRAVAUX DE PHARMACIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

Sur l'analyse de la galène; par M. MOHR (1). — La décomposition de la galène par l'acide chlorhydrique en présence du zinc a été tout d'abord recommandée par M. Storer. M. Mohr s'est servi de ce moyen d'isoler le plomb, même dans le cas où le minerai contient des sulfures des métaux lourds, mais au lieu d'en extraire le plomb à l'état métallique, il le dose sous la forme de sulfate ou sous celle d'oxalate.

La galène pulvérisée est traitée par l'acide chlorhydrique, on ajoute peu à peu du zinc métallique qui sépare tout le plomb à l'état métallique. Après avoir décanté le liquide qui surnage la bouillie de plomb métallique, on dissout celle-ci dans l'acide azotique, et l'on précipite le plomb à l'état de sulfate en versant dans cette liqueur de l'acide sulfurique et un volume d'alcool égal à celui du liquide. Le sulfate de plomb sert à calculer le poids du plomb.

En employant un grand excès d'acide oxalique au lieu d'acide sulfurique, on peut précipiter tout le plomb au point que l'hydrogène sulfuré décèle à peine une trace de plomb dans la liqueur qui surnage. Quand on se sert d'acide oxalique, plus encore qu'avec l'acide sulfurique, il est bon d'éviter un excès d'acide azotique.

L'oxalate de plomb bien lavé à l'eau est décomposé par l'acide sulfurique, et l'acide oxalique, devenu libre dans l'acide sulfurique étendu, est dosé par une solution de permanganate de potasse.

M. Mohr note aussi la décomposition complète du sulfate et du phosphate de plomb par le zinc et l'acide chlorhydrique.

(1) *Archiv der Pharm.*, 1873, p. 435, d'après *Zeitschr. für analyt. Chemie.*

Produits de la distillation du bois; par M. WATSON SMITH (1). — D'après les expériences de M. Watson Smith, le bois de chêne donne à la distillation les résultats les plus avantageux, soit qu'on le prenne à l'état de ramilles ou à l'état de bûches découpées comme celles que l'on brûle dans les foyers. 1,000 parties de bois de chêne donnent 327 parties de charbon, 509 parties de vinaigre et 55 parties de goudron. Le vinaigre de bois a une densité qui varie entre 1,025 et 1,027.

1,000 parties de bois de hêtre donnent 536 parties de vinaigre, de densité 1,029, et 250 parties de charbon.

1,000 parties de bois de bouleau, coupé depuis trois ans, ont fourni 537 parties de vinaigre, de densité 1,031, et 208 parties de charbon.

1,000 parties de bois de chêne ont donné 566 parties de vinaigre, de densité 1,022, et 271 parties de charbon.

1,000 parties de bois d'érable ont donné 431 parties de vinaigre, de densité 1,018 et 229 parties de charbon.

Pendant la distillation, la proportion de l'acide acétique augmente peu à peu dans le liquide distillé dans une proportion plus rapide que ne l'indique l'accroissement de la densité du liquide, et ce jusqu'à ce que cette densité = 1,017; après quoi la densité monte jusqu'à 1,030, où elle devient stable; à partir de ce moment la proportion de l'acide acétique diminue jusqu'à la fin de l'opération.

Au commencement de la distillation, l'odeur de l'esprit de bois prédomine. Un peu plus tard, dans une seconde période de la distillation, le goudron arrive surtout en très-grande proportion.

L'esprit de bois n'existe pas seulement dans le liquide aqueux chargé d'acide acétique, on le trouve encore dans une notable proportion dans le goudron : 100 gallons de goudron (454 litres) donnent à la distillation 3 gallons ($13^{lit},5$) d'esprit de bois. D'après M. Smith, 50,000 kilogrammes de bois fournissent 256 à 385 litres d'esprit de bois. 1,000 parties de bois donnent 20 parties d'acide acétique concentré ($C^4H^4O^4$), à l'état de vinaigre brut.

(1) *Archiv. der Pharm.*, 1873, p. 441, d'après *Journ. of the Chemical Society of London.*

Deux méthodes sont mises en usage pour séparer l'esprit de bois du vinaigre de bois. Tantôt on se contente d'une simple distillation, soit à feu nu, soit au moyen de la vapeur, et dans ce cas la distillation est poussée jusqu'au point où le liquide distillé n'est plus inflammable. Tantôt on sature le liquide distillé brut par de la chaux, puis on distille l'acétate de chaux brut dans un alambic de fer. Le résidu de la distillation (pyrolignite de chaux) est chargé de goudron; on l'évapore dans des chaudières, où il devient noir; on le fait servir à la fabrication de l'acide acétique.

Si l'on a eu recours à la simple distillation pour séparer l'esprit du vinaigre de bois, on abandonne au repos le résidu de la distillation pour laisser déposer le goudron qu'il contient, et l'on sature le liquide surnageant avec de la chaux; cela fait, on l'abandonne de nouveau au repos, après quoi on le décante pour l'évaporer dans une chaudière. Il se sépare une nouvelle quantité de goudron, et, peu à peu, à mesure que l'évaporation s'avance, l'acétate de chaux apparaît à la surface du liquide, formant une pellicule saline que l'on enlève au fur et à mesure qu'elle se reproduit et que l'on porte aussitôt dans un séchoir ou sur des paniers où elle s'égoutte; les eaux mères reviennent à la chaudière d'évaporation. L'acétate de chaux que l'on obtient de cette façon est de couleur grise et non pas noire, comme l'acétate brut précédent.

Deux rectifications successives, dont l'une sur de la chaux, donnent l'esprit de bois dans un état de pureté suffisant pour les besoins du commerce.

Feu rouge non spontanément inflammable; par M. BÖTTGER (1). — Le feu de Bengale rouge est ordinairement un mélange d'azotate de strontiane, de chlorate de potasse et de soufre. Ce mélange prend feu très-aisément, surtout si l'azotate était humide, et si au soufre en canons on avait substitué le soufre en fleurs.

Le mélange suivant se conserve bien et ne s'enflamme pas spontanément : on prend 1 partie de laque en écailles, et

(1) *Neues Repert. f. Pharm.*, 1873, p. 650.

4 parties d'azotate de strontiane bien sec. Pour éviter la pulvérisation assez difficile de la laque en écailles, on la réduit en poudre grossière, puis on la fond à demi avec l'azotate de strontiane ; le mélange refroidi se laisse réduire en une poudre très-fine.

L'Ipé-tabaco et sa richesse en acide chrysophanique; par M. Th. PECKOLT (1). — Le *Tecoma Ipé* Mart., de la famille des Bignoniacées, de la sous-famille des Bignoniées, du groupe des Técomées, porte dans quelques provinces du Brésil les noms d'Ipé-assu et de Pau santo (*lignum sanctum*). L'Ipé-tabaco est un arbre d'un aspect à la fois imposant et gracieux qui peut atteindre une hauteur de 40 à 50 pieds et une circonférence de 12 pieds. Vers les mois de juin et de juillet, il perd ses feuilles, et, au commencement d'août, il se couvre d'une si prodigieuse quantité de fleurs qu'il n'est plus possible d'en apercevoir les branches; sa cîme n'offre plus à la vue qu'un immense bouquet de fleurs d'un jaune de soufre. Les fleurs récoltées ou naturellement tombées prennent peu à peu une couleur brune, qui a fait croire à divers auteurs qu'elles étaient primitivement brunes. L'écorce est très-crevassée, son épaisseur est d'un demi-pouce environ. Le bois est élastique, sa couleur d'un brun clair; il devient plus foncé par son exposition à l'air; sa sciure prend assez rapidement à l'air une couleur de tabac à priser qui a fait donner à l'arbre le nom d'Ipé-tabaco. Ce bois convient à la construction des maisons et à celle des navires.

L'analyse a fait constater : $21^{gr},8$ d'acide chrysophanique pur, $37^{gr},5$ d'une substance amère extractive, $109^{gr},375$ de résine par kilogramme de bois d'Ipé-tabaco. La résine ressemble beaucoup à celle du gaïac ; elle est solide, mais elle se ramollit à la simple chaleur de la main; elle donne des vapeurs acides et une faible odeur de benjoin quand on la chauffe sur une lame de platine; l'alcool la dissout aisément; l'éther, la benzine, la glycérine, les huiles essentielles et le chloroforme ne la dissolvent pas. A chaud, les huiles fixes n'en dissolvent qu'une

(1) *Zeitschrift de allg. Osterreich. Apotheker-Vereines*, 1er nov. 1873.

faible quantité. L'ammoniaque, les alcalis caustiques et carbonatés la dissolvent aisément. L'acide azotique finit par donner de l'acide picrique.

Dans la pratique médicale, ce bois est fréquemment substitué à celui de gaïac. La décoction d'Ipé-tabaco est employée contre les maladies de la peau; on en fait usage en gargarisme dans l'angine tonsillaire; on s'en sert également dans l'ophthalmie, surtout quand il y a de la photophobie.

C. Méhu.

REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE
PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

Sur quelques nouveaux dérivés du sulfure de carbone; par MM. H. Hlasiwetz et J. Kachler (1). — Il y a quelques années, M. Hlasiwetz (2) a découvert un composé particulier que fournit l'acétone lorsqu'on la traite par l'ammoniaque et le sulfure de carbone. Depuis M. Staedeler (3) et M. Mulder (4) ont étudié ce composé. Les aldéhydes fournissent dans les mêmes conditions des combinaisons analogues. Ayant voulu appliquer cette réaction au camphre que M. Kachler considère comme une acétone, les auteurs ont obtenu des résultats d'un tout autre ordre, mais fort intéressants.

Lorsqu'on abandonne à lui-même dans des flacons bouchés un mélange bien agité au préalable de 2 parties de camphre, 20 parties de sulfure de carbone et 40 parties d'ammoniaque, on voit après quelques heures se déposer un corps cristallisé. Celui-ci, purifié par cristallisation dans un peu d'eau, donne des prismes rhomboïdaux obliques très-volumineux dont la composition correspond à la formule $C^2H^6Az^2S^3$, et qui par conséquent ne sont pas la combinaison du camphre que l'on espérait

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XC, p. 137.

(2) *Jahresberichte für Chemie*, 1853, p. 396.

(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXVI, p. 294.

(4) *Jahresberitche für Chemie*, 1867, p. 396.

obtenir. Si l'on met en contact le sulfure de carbone et le camphre, le nouveau composé ne se produit pas; il semble donc que le camphre joue ici le rôle d'agent de transformation par une réaction dont le mécanisme est encore ignoré, mais dont le résultat peut être exprimé par la formule suivante :

$$2AzH^3 + C^2S^4 = C^2H^6Az^2S^3 + SH.$$

Quoi qu'il en soit de son origine, le nouveau composé produit des réactions remarquables, que les auteurs interprètent en le considérant comme le sel ammoniacal du sulfure d'un radical particulier qu'ils désignent sous le nom de *thiuram*, sulfure qui d'ailleurs n'a pu être isolé. AzH^2,C^2S^2 étant le radical thiuram, son sulfure serait $(AzH^2,C^2S^2)S$, et le sel ammoniacal $AzH^4(AzH^2,C^2S^2)S$, correspondant au sulfhydrate d'ammoniaque $AzH^4.HS$: autrement dit le nouveau composé pourrait être représenté par du sulfhydrate d'ammoniaque dans lequel un équivalent d'hydrogène est remplacé par le groupe thiuram.

La solution du sel ammoniacal précipite en jaune serin le sulfate de cuivre : le composé formé a pour composition $AzHCuC^2S^2,S$, le cuivre ayant remplacé H dans le radical. Oxydé par les agents peu énergiques, le perchlorure de fer par exemple, le sel ammoniacal laisse déposer des paillettes brillantes de bisulfure de thiuram $(AzH^2Cu^2S^2)S^2$.

Un composé correspondant à ce sel ammoniacal se forme en mélangeant simplement de l'aniline, du sulfure de carbone et de l'ammoniaque : les cristaux du composé formé se développent bientôt dans la masse en telle abondance que le mélange se solidifie. Le produit purifié constitue des prismes transparents et volumineux, mais qui sont presque toujours mélangés avec un composé provenant de sa décomposition, la sulfocarbanilide.

Sur des sels nouveaux d'alcaloïdes; par M. W. Gibbs (1). — On sait que les acides phosphorique et arsénique donnent avec la magnésie et l'ammoniaque des sels (phosphate et arséniate ammoniaco-magnésiens) dont l'insolubilité est fréquem-

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VI, p. 834.

ment utilisée dans l'analyse. Les alcalis organiques naturels forment des sels de composition analogue, le plus souvent bien cristallisés, mais plus solubles que les sels ammoniacaux correspondants. L'auteur a étudié notamment les composés formés par la strychnine, la brucine, la morphine, la codéine et la narcotine.

Les métaux du groupe du magnésium peuvent être substitués à celui-ci dans les composés en question. Les phosphates et arséniates de cadmium et d'alcaloïdes se distinguent entre tous par la beauté des cristaux qu'ils fournissent.

Sur un nouvel hydrate de quinine; par M. A. C. OUDEMANS (1). — On a décrit jusqu'ici deux hydrates de quinine. Le premier renfermant 4 équivalents d'eau de cristallisation a été obtenu par M. Hanamann en précipitant une solution chaude de sulfate de quinine par l'ammoniaque; il se présente après refroidissement sous la forme d'une masse vitreuse. Le second se prépare assez facilement à l'état cristallisé, en ajoutant un excès d'ammoniaque à une solution froide de sulfate de quinine et abandonnant quelque temps le mélange à lui-même; cet hydrate contient 6 équivalents d'eau.

En versant goutte à goutte une solution de sulfate de quinine dans de l'ammoniaque aqueuse à la température de 15°, l'auteur a obtenu deux fois un troisième hydrate renfermant 18 équivalents d'eau. Cet hydrate avait la même apparence que celui qui contient 6 équivalents d'eau, et s'effleurissait à l'air avec rapidité. Ayant cherché à reproduire ce composé en employant les mêmes produits et en se plaçant autant que possible dans les mêmes conditions, l'auteur n'a pu obtenir depuis que l'hydrate à 6 équivalents d'eau.

Emploi de l'alizarine comme réactif des acides et des bases; par M. E. SCHAAL (2). — L'auteur propose de substituer l'alizarine à la matière colorante du tournesol dans les dosages alcalimétriques et acidimétriques; on peut ainsi, d'après lui,

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1873, p. 1165.
(2) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1873, p. 1180.

atteindre une plus grande précision à cause de l'extrême sensibilité du réactif qui permet de déceler 1/300000 d'alcali.

On fait une solution en traitant un excès d'alizarine par de la potasse très-étendue et bouillante, on ajoute un peu d'acide phénique destiné à retarder l'altération de la liqueur, et l'on filtre après refroidissement. Les acides donnent à cette liqueur une coloration jaune qui redevient rose par les alcalis. Pour arriver à la plus grande sensibilité possible, on doit d'abord ajouter à la solution un acide en excès puis faire le titrage en ajoutant peu à peu l'alcali : la plus faible trace d'alcali en excès donne la coloration rose caractéristique. En opérant d'une manière inverse, le changement de nuance est moins facile à apercevoir.

Si l'on ajoute une solution d'alizarine dans l'eau distillée à de l'eau de fontaine, le mélange se teinte en rose à cause des faibles traces d'alcali que renferme l'eau ordinaire.

On peut de même remplacer le papier de tournesol par du papier imprégné d'une solution alcoolique d'alizarine additionnée d'un acide ou d'une base.

Sur l'essence d'absinthe; par MM. F. BEILSTEIN et A. KUPFFER (1). — D'après M. F. Le Blanc, la plus grande partie de l'essence d'*Arthemisia absinthium* est constituée par un liquide bouillant à 204° et isomère avec le camphre. M. Gladstone a signalé plus tard la présence dans cette essence de deux autres composés, un hydrocarbure et un liquide bleu foncé analogue à celui qui existe dans les essences de camomille et de millefeuille.

En distillant l'essence d'absinthe les auteurs ont obtenu : 1° un térébène bouillant à 16°; 2° l'absinthol bouillant à 195° et 3° une huile bleue bouillant entre 270° et 300°. On sait que M. Kachler a trouvé que l'huile bleue analogue que l'on obtient par la distillation du galbanum est un mélange d'un carbure de composition $C^{20}H^{16}$ avec un polymère du camphre.

L'absinthol, d'après les recherches de MM. Cahours, Gladstone et Schwanert, a pour formule $C^{20}H^{16}O^{2}$, et est par consé-

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1873, p. 1481.

quent un isomère du camphre. Il a été presque impossible aux auteurs d'isoler par distillation un produit présentant exactement la composition indiquée, toutefois les dédoublements qui ont été effectués ne laissent aucun doute sur cette composition. L'absinthol traité par l'acide azotique ne donne pas d'acide camphorique; fondu avec les alcalis, il ne se transforme pas en un acide; avec le sodium et l'acide carbonique, il ne donne rien d'analogue à l'acide campho-carbonique. D'autre part, traité par le perchlorure de phosphore, il se transforme en cymène identique à celui que fournit le camphre dans les mêmes conditions.

Actions réciproques que l'ozone et l'eau exercent l'une sur l'autre; par M. Em. Schoene (1). — M. Rammelsberg (2) a publié des expériences tendant à faire considérer l'ozone comme insoluble dans l'eau, contrairement à ce qui avait été dit antérieurement sur le même sujet, par M. Carius notamment. M. Schœne a fait de son côté des recherches à peu près dans le même sens, et il est arrivé aux conclusions suivantes :

1° L'ozone n'oxyde pas l'eau pour la transformer en eau oxygénée.

2° L'ozone est absorbé par l'eau froide et même par l'eau à la température ordinaire; cette absorption peut aller jusqu'à $8^{cc},81$ par litre d'eau à $18°,2$. La quantité d'ozone en solution diminue quand l'oxygène ozoné employé contient de l'azote;

3° L'ozone, mis en contact prolongé avec l'eau, est sans action sur celle-ci.

4° L'oxygène ozoné perd une partie de son ozone en traversant une couche d'eau.

5° Dans l'expérience précédente, la quantité d'ozone détruit est plus grande que la quantité d'ozone mis en solution dans l'eau.

6° L'oxygène ozoné mis en contact prolongé avec de l'eau, à la température ordinaire, se transforme peu à peu en oxygène

---

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1873, p. 1224.
(2) Voir ce recueil, t. XIX, p. 168.

ordinaire; cette transformation s'accompagne d'un changement de volume du gaz.

La plupart de ces faits ont été signalés déjà par MM. Andrews, Tait, Soret, Meissner, etc.

Si, au moyen des chiffres donnés par l'auteur, on calcule le coefficient de solubilité de l'ozone dans l'eau, on arrive à un chiffre notablement plus faible que celui indiqué par M. Carius.

Réaction du peroxyde d'hydrogène; par M. Em. Schoene (1). — L'acide titanique en solution dans l'acide sulfurique étendu se colore en jaune orangé par l'action de l'eau oxygénée. On obtient d'ailleurs l'hydrate d'acide titanique soluble dans l'acide sulfurique étendu en calcinant l'acide titanique ordinaire, en le traitant par l'acide sulfurique concentré et bouillant puis versant dans l'eau froide la liqueur obtenue : l'acide titanique hydraté se précipite.

Sur l'acide santonique; par M. O. Hesse (2). — On a remarqué depuis longtemps que la santonine se combine à certaines bases; aussi divers auteurs, Gerhardt notamment, l'ont-ils considérée comme un acide. Il y a plus, la pharmacopée allemande renferme une préparation qui n'est autre qu'une combinaison de ce genre, le santoninate de soude (*Natrium santonicum*).

Une solution de santoninate de soude traitée par un acide en excès donne un dépôt de santonine. D'après l'auteur, la santonine ne préexisterait pas dans la solution sodique et ne serait qu'un produit de décomposition du véritable *acide santoninique* qui constitue le sel alcalin; les composés formés avec les bases seraient de véritables sels formés par cet acide dont la formule est $C^{30}H^{20}O^{8}$, et dont la santonine est l'anhydride.

Cet acide peut d'ailleurs être isolé en agitant avec de l'éther la solution de santoninate de soude récemment acidulée par

---

(1) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CCX, p. 317.

(2) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1873, p. 1280.

l'acide chlorhydrique; l'éther séparé et évaporé abandonne l'acide santoninique en cristaux grenus qu'on purifie en les faisant cristalliser de nouveau dans l'alcool. L'acide santoninique constitue des cristaux rhombiques incolores, ne jaunissant pas à la lumière, difficilement solubles dans l'eau froide, plus solubles dans l'eau bouillante qui les laisse déposer de nouveau en refroidissant, facilement solubles dans l'alcool Cette dernière solution n'est pas colorée par la potasse caustique. La solution aqueuse est fortement acide et décompose les carbonates.

Chauffé pendant longtemps à 120° l'acide santoninique perd une molécule d'eau et se transforme en santonine.

$$C^{30}H^{20}O^{8} = C^{30}H^{18}O^{6} + H^{2}O^{2}.$$

Acide santoninique. Santonine.

Le même dédoublement se produit quand on ajoute de l'acide sulfurique à sa solution aqueuse. L'acide chlorhydrique étendu n'exerce pas une action aussi énergique, mais après un certain temps il donne le même résultat. L'action de la chaleur active considérablement ces réactions.

L'acide santoninique est isomérique avec l'acide santonique obtenu il y a peu de temps par MM. Cannizzaro et Sestini en faisant agir pendant longtemps et à haute température les alcalis sur la santonine; le second acide diffère du premier e ce qu'il ne peut plus régénérer la santonine. JUNGFLEISCH.

Phylloxera vastatrix. — M. le secrétaire perpétuel de l'Académie des sciences a fait connaître, dans la séance du 23 février dernier, que les fonds dont l'Académie disposait pour les études sur le *Phylloxera* étaient presque épuisés. Par une lettre en date du 15 mars, M. le ministre de l'agriculture et du commerce s'est empressé d'ouvrir un nouveau crédit de 20,000 francs pour les expériences à faire, en 1874.

La Compagnie des chemins de fer du Midi a mis également à la disposition de l'Académie les fonds nécessaires à la continuation des études sur le *Phylloxera*.

Le Gérant : GEORGES MASSON.

2233 Paris. — Imprimerie Arnous de Rivière, rue Racine, 26.

Nouvelles recherches sur l'épuisement physiologique de la levûre de bière et remarques à l'occasion d'une récente communication de M. Schutzenberger *sur le même sujet;* par M. A. Béchamp.

M. Schutzenberger a publié une note où sont confirmés plusieurs des résultats de mes recherches sur la levûre de bière (Voir plus loin p. 371). Je crois donc devoir réclamer la priorité des expériences et même des idées, du moins en ce que ces idées avaient de nouveau, à l'époque où j'ai commencé à les développer.

M. Schutzenberger trouve, comme moi, que la levûre dans l'état d'inanition (l'auteur dit : « à jeun »), outre l'acide carbonique, produit de l'alcool, un principe gommeux, de la leucine, de la tyrosine et des phosphates.

J'avais trouvé que la levûre, en s'épuisant, produisait :

1° *Produits volatils :* alcool, acide acétique, acide carbonique et, à la fin, de l'azote.

2° *Produits fixes :* A. *Matières minérales :* acide sulfurique, acide phosphorique, potasse, soude, magnésie. B. *Matières organiques :* zymase, albumine, substance gommeuse dextrogyre, leucine, tyrosine, résidu sirupeux.

Relativement à l'alcool, M. Schutzenberger veut bien dire qu'on le savait déjà. Je ferai remarquer qu'on croyait que cet alcool provenait d'une précédente fermentation; au contraire, j'ai cherché à établir que la levûre forme de l'alcool nouveau aux dépens de ses propres matériaux.

Quant au principe gommeux, dont M. Schutzenberger dit qu'il « offre tous les caractères de la gomme arabique (*arabine*) », je ferai remarquer que celui que j'ai isolé en diffère profondément. J'ai été, comme M. Schutzenberger, frappé de la ressemblance, à cause de l'acide mucique qu'il fournit par l'acide nitrique; mais, comme je l'avais indiqué, elle est dextrogyre, et son pouvoir rotatoire est compris entre 50° ↗ et 61° ↗. A ce propos j'ai pris le pouvoir rotatoire de la gomme arabique, purifiée par le procédé de M. Fremy. On sait que la gomme est lévogyre; or j'ai trouvé $[\alpha]j = 24°$ ↘; sauf une

petite quantité d'azote qui peut provenir d'une impureté, elle a sans doute la composition de la gomme ; j'ajoute qu'elle est saccharifiable par l'ébullition avec l'acide sulfurique étendu, mais plus difficilement que la gomme. De même que la gomme pure, elle ne réduit pas le réactif cupropotassique ; mais elle offre, avec ce réactif, une propriété qui la différencie encore de la gomme : lorsqu'on verse sa solution dans le réactif cupropotassique (formule de Fehling), il se forme aussitôt un coagulum volumineux, qui se contracte en une combinaison cuivrique bleue dès que l'on chauffe. Dans ces conditions, la gomme ne donne rien de semblable : j'ai vainement cherché ce corps dans le résidu insoluble dans l'alcool que fournit la fermentation du sucre par la levûre de bière ; ce résidu est sensiblement inactif. Il n'existe pas non plus dans le bouillon de levûre fraîche. Il est le produit constant des fonctions de désassimilation de la levûre en état d'inanition, même quand on la prive d'eau, comme on le verra plus loin.

M. Schutzenberger attribue la découverte de la leucine, dans les produits de désassimilation de la levûre, à MM. Müller et Hesse. Je ferai remarquer qu'il s'agissait de levûre putréfiée ; par suite, cela ne prouve rien dans l'espèce, puisque les matières albuminoïdes putréfiées donnent la leucine ; cela prouve tout au plus que les vibrioniens, qui se nourrissent de ces matières, fournissent de la leucine. Au contraire, j'ai mis beaucoup d'insistance à constater l'intégrité des cellules de levûre, l'absence de bactéries ou autres vibrioniens, et par suite de tout phénomène de putréfaction. Si j'ai mis un si grand soin à bien établir ce fait, c'est qu'il venait à l'appui de la doctrine de M. Dumas, savoir : que la levûre fonctionne, au point de vue physiologique, comme fonctionne un animal. La constatation de la formation de la leucine et de la tyrosine dans ces conditions était intéressante, en ce qu'elle rapprochait la fonction de la levûre de la manière d'être des animaux qui, dans certains centres organiques, produisent la tyrosine. Ajouterai-je que j'ai proposé le traitement indiqué de la levûre comme un moyen commode et économique de préparer la leucine et la tyrosine ? Dirai-je enfin que l'on ne savait pas que la tyrosine se produit dans ces conditions et que, dans la fer-

mentation alcoolique du sucre par la levûre de bière, la leucine et la tyrosine se forment également?

On confond souvent la levûre de bière avec les ferments du vin; c'est à tort : les ferments du vin fournissent infiniment moins d'acide phosphorique que la levûre de bière, et, lorsqu'on les soumet au régime de l'inanition, ils désassimilent beaucoup moins à poids égal, et la leucine ne se trouve qu'en infime quantité dans les produits désassimilés.

J'ai inscrit l'albumine et la zimase parmi les produits de la désassimilation de la levûre. L'albumine de la levûre est bien différente de l'albumine des œufs. C'est de la caséine qu'elle se rapproche le plus : comme celle-ci, elle se dissout aisément dans le carbonate de soude après sa coagulation, ce que ne fait pas l'albumine coagulée; elle est précipitée de cette solution par l'acide acétique, mais son pouvoir rotatoire est bien inférieur à celui de la caséine, quoique de même sens.

M. Schützenberger admet que l'alcool fourni par la levûre en état d'inanition provient du sucre que formerait la levûre. J'ai déjà dit ailleurs ce que je pense de cette opinion que le sucre est nécessaire à la formation de l'alcool dans ces conditions : à aucun moment du phénomène, on n'en peut constater la présence; mais, en somme, comme la matière gommeuse est saccharifiable, j'avais d'abord pensé que celui qui est formé par la levûre est aussitôt consommé. Il n'en est rien; car, ayant fait agir la zymase et l'acide phosphorique étendu sur la matière gommeuse, à la température à laquelle le phénomème s'accomplit, je n'ai pas vu se former une trace de glucose.

Produits de la liquéfaction spontanée de la levûre. — Mes premières expériences avaient été faites en délayant la levûre dans l'eau. J'ai voulu savoir ce qui arriverait à la levûre en pâte, abandonnée à elle-même :

565 grammes de levûre, contenant 25 grammes p. 100 de levûre séchée à 100°, sont placés dans une étuve chauffée à 25-30°. Quarante-huit heures après elle était complétement liquéfiée. Elle avait dégagé de l'acide carbonique. Laissé dans l'appareil fermé pendant huit jours : levûre entière, pâte granuleuse, pas de bactéries, pas d'odeur de putréfaction. Jeté sur un filtre et laissé égoutter complétement :

Poids de la levûre avant..........	565
Poids de la levûre égouttée après......	270
Liqueurs écoulées.........	295

Le phénomène est le même au contact de l'air, comme dans une atmosphère d'acide carbonique. La même chose a lieu à une température ordinaire, mais plus lentement. Dans les produits liquides de la précédente expérience j'ai trouvé :

Alcool absolu................	12^{cc}
Acide acétique...............	0^{gr},66

Il n'y avait pas trace appréciable d'acide butyrique. Les autres matériaux, leucine, tyrosine, matière gommeuse, etc., comme quand la désassimilation a lieu au sein de l'eau.

La levûre sèche contient-elle de la leucine et de la tyrosine? — J'ai fait l'expérience suivante :

2,000 grammes de levûre fraîche, contenant 25 grammes p. 100 de levûre sèche, sont délayés dans 1,280 centimètres cubes d'eau et le mélange jeté, vingt-quatre heures après, sur des filtres pour laisser complétement égoutter :

Levûre et eau avant.............	3280
Levûre égouttée..............	1350
Liquide écoulé et perte......	1930

Dans le liquide écoulé, il n'y a que des traces de leucine et de tyrosine.

Les 1,350 grammes de levûre restants de l'opération, soumis au même traitement, ont fourni ensuite :

Leucine....................	16^{gr}
Tyrosine...................	2^{gr},5

On peut donc admettre que la levûre fraîche ne contient ni tyrosine, ni leucine, lesquelles sont donc des produits d'une fonction spéciale de la cellule.

Il est remarquable que la levûre qui a servi à une ou deux fermentations ne se fluidifie plus spontanément, du moins à la temperature ordinaire, même après six mois, lorsqu'on la conserve au contact de l'air, en l'abritant simplement contre les poussières.

Sur la recherche analytique et toxicologique de l'aniline;

par M. E. Jacquemin,

Professeur de chimie à l'École supérieure de pharmacie de Nancy.

Bergmann, Sonnenkalb, Schuchardt, Olivier, Bergeron, Letheby, Furnbull, etc., se sont particulièrement occupés de l'action physiologique de l'aniline et de ses sels, et bien que ces composés, lorsqu'ils sont purs, n'aient pas causé jusqu'alors d'accidents fâcheux, leur recherche toxicologique n'en est pas moins prévue, et peut être pratiquée par le procédé de Stas, celui de Erdmann et Uslar, celui de Dragendorff, de Letheby ou de tout autre auteur.

Diverses considérations m'ont conduit à apporter quelques modifications aux procédés de recherche de l'aniline, qui me paraissent devoir faciliter sa constatation dans l'expérimentation physiologique et pathologique et dans les cas de médecine légale.

Recherche de l'aniline et des anilides dans le sang, ou dans divers organes. — Je traite 100 grammes de sang, ou de parties d'organes ou de tissus, préalablement divisés, comme je le recommande dans la recherche analytique et toxicologique du phénol, par 98 grammes d'eau distillée et 2 grammes d'acide sulfurique pur. Après une heure de contact à la température de 40 à 50°, on jette sur toile mouillée et l'on exprime; on reprend le résidu par 50 grammes d'eau distillée acidulée à 2 p. 100 d'acide sulfurique, et après avoir observé les conditions précédentes de contact, on jette de nouveau sur toile et on exprime à la presse.

L'acide sulfurique s'est emparé de l'aniline libre, et a précipité l'anilide non altérée qui, circulant en dissolution à la faveur de l'alcalinité du chyle et du sang, n'avait pas encore subi sa transformation en aniline et valérianate, par exemple, en aniline et tartrate, etc. De l'anilide a donc pu rester dans le résidu solide, et nous verrons tout à l'heure comment on s'en assurera.

1° *Traitement du liquide.* — Les liquides réunis, filtrés et

recueillis dans un flacon, sont traités par une dissolution de potasse, et agités vivement avec de l'éther. L'aniline, déplacée par la potasse, se dissout dans l'éther avec quelques autres matières. Pour la purifier, en même temps que pour la séparer, j'ajoute à l'éther décanté une solution éthérée d'acide oxalique : l'oxalate d'aniline, dont j'ai constaté la parfaite insolubilité dans ce milieu, se précipite et peut être lavé par décantation à plusieurs reprises avec de l'éther pur. Il suffit ensuite de décomposer l'oxalate par l'hydrate de potasse, et de reprendre par l'éther.

On distille au bain-marie la dissolution éthérée d'aniline, afin d'éliminer l'ammoniaque, dont on conçoit la présence possible, et l'on opère sur le produit de l'évaporation avec les réactifs caractéristiques. Il n'est pas nécessaire de chasser la totalité de l'éther par la chaleur, on peut abandonner à l'évaporation spontanée, dès que l'on a constaté l'absence de l'ammoniaque, par exposition à la vapeur éthérée de mon papier réactif rouge érythrophénique, qui cesse alors de bleuir.

La simplification de procédé que je viens de décrire suffit pour conduire au but dans la majeure partie des cas. On pourrait même à la rigueur se contenter de faire agir les réactifs sur l'oxalate, qui s'y prête d'autant mieux qu'il est volumineux, et que 2 ou 3 milligrammes d'aniline sous cette forme présentent assez de matière pour obtenir une constatation indiscutable. Cependant on évitera plus complétement toute chance de perte, on approchera davantage de l'extraction absolue, on obtiendra avec plus de certitude une substance pure, en évaporant à consistance presque sirupeuse le liquide sulfurique aqueux, l'agitant avec quatre fois son volume d'alcool fort, filtrant et évaporant dans une cornue pour chasser l'alcool, puis traitant seulement alors le résidu par la potasse et l'éther, et terminant comme je viens de le dire.

Quant à la recherche de l'aniline dans les urines, il suffit d'opérer sur 200 grammes, d'y ajouter 4 grammes d'acide sulfurique étendu de 16 grammes d'eau, d'évaporer au bain-marie, d'ajouter ensuite 3 ou 4 volumes d'alcool, et de terminer comme je viens de le dire.

2° *Traitement du résidu.* — Nous venons de voir que le ré-

sidu de l'expression des matières organiques, soumises à l'action de l'eau aiguisée d'acide sulfurique, pouvait retenir de l'anilide. Pour s'en assurer, on délaie ce résidu dans 150 grammes d'une dissolution d'acide sulfurique à 2 p. 100, on introduit dans une cornue munie de son récipient, on fait bouillir, et l'on distille jusqu'à ce qu'on ait recueilli environ 80 grammes de liquide. Le résidu de la cornue est exprimé sur toile, puis repris par 50 grammes de nouvelle eau acidulée, soumis encore à la température de l'ébullition et exprimé de même. On sait que l'acide sulfurique étendu et bouillant a la propriété d'agir sur les anilides comme sur les amides, et de les transformer par conséquent en sulfate d'aniline et acide libre. Les liquides réunis et filtrés sont ensuite traités, après évaporation, comme je l'ai indiqué, par l'alcool, par la potasse, l'éther et l'acide oxalique pour en isoler l'aniline.

Action des réactifs. — Des réactions de l'aniline, les unes sont sans importance, parce que toute substance basique les présente également, telle est la propriété de faire naître dans les sels zinciques, ferriques et aluminiques des précipités d'oxydes hydratés; les autres au contraire sont caractéristiques, et sont exclusivement employées dans les cas de recherches, soit analytiques, soit toxicologiques. Je ne m'occuperai que de ces dernières, en tant qu'elles donnent du bleu ou du violet, et je m'attacherai à apprécier leur sensibilité, afin d'offrir des éléments de comparaison avec la réaction que j'ai fait connaître pour le phénol et pour l'aniline.

Aniline et hypochlorites. — La réaction de l'hypochlorite de chaux sur l'aniline est la plus anciennement connue, elle donne un violet fugace, qui se dégrade, s'altère du jour au lendemain, et quelquefois passe au brun au bout de quelques heures : quoi qu'il en soit, c'était la plus sensible. D'après Dragendorff, 1/6000 d'aniline est encore accusé par une coloration violette très-sensible.

Pratiquement, l'usage de l'hypochlorite de soude me paraît préférable, parce que la liqueur conserve toujours sa transparence. J'ai d'ailleurs constaté dans ce cas une sensibilité plus grande ; ainsi, 0,01 d'aniline diluée dans 100 centimètres cubes d'eau donne encore une nuance violette très-prononcée, ce qui

revient à dire que 1 gramme d'aniline colorerait ainsi 10,000 grammes ou 10 litres d'eau.

Une particularité de cette réaction qui n'a pas échappé aux observateurs, c'est qu'en présence de beaucoup d'eau, 0,01 d'aniline pour 50 grammes d'eau, par exemple, la couleur est plutôt violet rouge que violet bleu, et qu'en agitant dans un tube avec de l'éther, celui-ci se colore en rouge, tandis que la couche aqueuse devient d'un beau bleu. Cependant, en présence d'un acide libre, ou si l'on ajoute de l'acide acétique à la couleur engendrée par l'hypochlorite de soude, la nuance acquiert plus de rougeur et l'éther n'enlève rien.

Lorsque l'aniline ou ses sels sont dilués dans un grand excès d'eau, 0,01 d'aniline sur 200 grammes d'eau, par exemple, les hypochlorites ne donnent plus qu'une teinte légèrement brune, sans caractère, puisque ces mêmes agents la produisent avec beaucoup d'autres substances.

Que l'aniline au contraire soit concentrée, que l'on examine des solutions renfermant 1 gramme de cet alcaloïde par 5 centimètres cubes, comme le recommande M. Rosenstiehl, la couleur paraîtra bleue, et l'éther, ainsi que cet habile chimiste l'a démontré, n'enlèvera qu'une matière brune et de nature résineuse. Le toxicologiste et le chimiste physiologiste ne se trouveront jamais dans le cas d'agir sur de telles dissolutions; ils devront, avec les quelques milligrammes d'alcaloïde extrait de la matière animale, se borner aux réactions qui peuvent être produites dans des liqueurs moyennement, ou même très-étendues.

Aniline, acide sulfurique et nitrate ou chlorate de potasse. — Braun avait conseillé la dissolution de 20 gouttes d'aniline commerciale dans 100 centimètres cubes d'acide sulfurique au quart comme réactif de l'acide nitrique ou des nitrates qui la colorent en rouge de sang ou en bleu violet. Ce fait n'a qu'une valeur secondaire au point de vue des recherches toxicologiques, puisque la toluidine dissoute à froid dans l'acide sulfurique se colore sous l'influence de l'acide azotique pur en bleu, qui vire très-rapidement au violet, puis au rouge. La pseudotoluidine de M. Rosenstiehl se comporte de même quand l'acide azotique renferme de l'acide chlorhydrique, un nitrate ou un

chlorure. Enfin si la strychnine, dans ces conditions, se teinte à peine en jaune très-faible, la brucine, par contre, donne une coloration rouge, mais qui vire au violet sous l'action des agents réducteurs, chlorure stanneux, etc.

En substituant au nitrate des traces de chlorate, la réaction avec l'aniline, ainsi qu'on l'a observé, est presque constamment d'un magnifique bleu, qui vire au rouge par l'action de l'eau.

Bien que cette réaction n'ait qu'une valeur relative, je n'hésite pas à la conseiller dans les recherches médico-légales, attendu que si l'on suit mon procédé de séparation de l'alcaloïde d'avec les matières animales, elle permet de conclure à la présence très-probable de l'aniline lorsque la teinte rouge ou bleue se maintient, et par suite à l'absence de la strychnine dont l'oxalate aussi est insoluble dans l'éther.

Supposons l'apparition d'un précipité d'oxalate dans l'éther, correspondant à 0,006 ou 0,008 environ d'alcaloïde, il me suffira d'en placer la dixième partie (moins d'un milligramme) au fond d'un tube à essai, et de la dissoudre dans 1 ou 2 centimètres cubes d'acide sulfurique au quart, d'y projeter un cristal de chlorate gros comme une tête d'épingle, et de laisser couler le long de la paroi de l'acide sulfurique concentré et pur pour voir la coloration bleue paraître.

Aniline, acide sulfurique et bichromate de potasse. — La coloration bleue intense ne se produit qu'avec des dissolutions sulfuriques concentrées. M. Rosenstiehl recommande l'emploi de l'acide dihydraté ; Dragendorff affirme, et je m'en suis assuré, qu'en ajoutant à l'acide normal jusqu'à 5 molécules d'eau, on réussit encore aisément, mais au bout d'un temps plus long.

Il faut se garder d'opérer comme avec le chlorate, c'est-à-dire d'employer un acide au quart pour dissoudre l'aniline ou son oxalate, de projeter un petit cristal de bichromate et de verser l'acide sulfurique concentré le long du verre : on n'obtient dans ce cas que du brun.

La réaction ne réussit jamais dans des dissolutions sulfuriques très-étendues, même après vingt-quatre heures d'attente : le liquide brunit simplement. Bien qu'elle manque de sensibilité et ne se produise que dans des conditions spéciales, on

peut l'employer pour distinguer encore l'oxalate de strychnine de celui d'aniline. En effet, l'oxalate de strychnine avec l'acide sulfurique à 5 molécules d'eau ne donne plus rien par le bichromate. Lorsque l'acide est plus concentré, le violet fugace se développe immédiatement, puis vire au rouge, et passe au jaune quand on ajoute 2 ou 3 volumes d'eau, tandis que la couleur bleue de l'aniline passe par l'action de l'eau au violet, puis au rouge cerise persistant.

La strychnine reprend l'avantage, sous le rapport de la sensibilité, dans des dissolutions très-étendues, à condition de projeter le cristal de bichromate et de verser avec précaution de l'acide sulfurique concentré : on remarque dans ce cas une coloration rouge violetée fugace à l'intersection des deux liquides.

(La fin prochainement.)

Sur la lécithine et la cérébrine;
par M. Gobley.

L'état sous lequel le phosphore existe dans les parties molles des animaux a depuis longtemps déjà fixé l'attention des chimistes et des physiologistes. La présence de substances phosphorées dans les différentes parties du système nerveux, dans les sécrétions qui sont les agents nécessaires de la reproduction des espèces supérieures, et même dans les tissus des animaux les moins élevés dans la série, dans le sang qui transporte les matériaux de la réparation des organes et de la confection de leurs produits sécrétés, démontre suffisamment quelle est leur importance dans l'économie animale.

La recherche de leur existence, de leur composition variée dans les formes diverses qu'elles affectent et dans les transformations qu'elles peuvent subir au milieu des différents appareils de l'organisme se présente donc sous un aspect du plus haut intérêt et la science biologique a attaché le plus grand prix à les bien connaître.

Si l'on est en effet complètement éclairé sur les origines de ces substances et sur les produits de leurs dédoublements, on

pourra remonter sans doute jusqu'à l'explication de faits physiologiques encore obscurs ou incertains.

Il est donc indispensable que l'analyse chimique isole avec le plus grand soin les corps définis que les matières animales phosphorées peuvent renfermer et qu'elle en détermine de la manière la plus rigoureuse la composition et les caractères distinctifs.

Si de plus, comme on l'a pensé, l'introduction thérapeutique du phosphore dans l'organisme peut, outre son influence stimulante, exercer une action reconstituante pour quelques-uns de ses éléments, il peut ne pas être inutile de savoir sous quelle forme il devra être le plus avantageusement présenté à l'absorption pour répondre à des indications différentes.

Plusieurs de ces points de vue m'avaient frappé lorsque, il y a longtemps déjà, je signalai, dans le jaune d'œuf et dans la substance cérébrale, deux matières entièrement distinctes que je désignai sous les noms de lécithine et de cérébrine. Depuis, je retrouvai la première dans le sang veineux de l'homme, dans la bile, dans les œufs et la laitance de carpe, dans le limaçon de vigne, etc., et M. Bouchardat signala sa présence dans le lait. Les caractères différentiels que j'avais dès lors indiqués entre la lécithine et la cérébrine consistaient en ce que la première, molle et non susceptible de cristalliser, donne, comme produits de son dédoublement, les acides oléique, margarique et phosphoglycérique, tandis que la seconde, solide, sous la forme de petits grains cristallins, mais ressemblant le plus souvent par son aspect et sa consistance à la cire blanche purifiée, contient de l'azote, présente un point de fusion élevé et se gonfle dans l'eau bouillante à la manière de l'amidon.

Si je n'ai pas toujours rencontré la cérébrine accompagnant la lécithine, cela tient peut-être à ce qu'elle est plus difficile à reconnaître, lorsqu'elle n'existe qu'en petite quantité, tandis que la lécithine, par sa solubilité dans l'éther, et surtout par le charbon acide qu'elle fournit par la calcination, acidité due à l'acide phosphorique, est beaucoup plus facile à caractériser.

Le présent travail a pour but de confirmer mes premières études, de fixer mieux la composition chimique de la lécithine

et de la cérébrine, et d'établir quelles sont leurs relations chimiques avec les différents corps qui ont été signalés par quelques observateurs dans les substances organiques d'où je les avais extraites.

J'ai indiqué plus haut quel était l'état de la science en ce qui concerne la lécithine, lorsque M. O. Liebreich, de Berlin, annonça, en 1866, la découverte dans la matière cérébrale d'un principe immédiat contenant du phosphore et de l'azote, auquel il donna le nom de *protagon*, lequel avait, entre autres propriétés, celle de donner, après vingt-quatre heures d'ébullition avec de l'eau de baryte, de l'acide phosphoglycérique, des acides gras et une base organique particulière, à laquelle il donna le nom de *névrine*.

Consulté à cette époque, sur ce sujet, par M. le professeur Gavarret, pour les savantes leçons de physique biologique qu'il fait chaque année, avec tant de succès, à la Faculté de médecine, je n'hésitai pas, après quelques expériences faites sur le protagon, à lui affirmer que cette substance ne constituait pas un principe immédiat, que le protagon était surtout formé de deux corps distincts que j'avais étudiés dans le jaune d'œuf et la matière cérébrale, et que ces deux substances étaient la lécithine et la cérébrine. M. le professeur Gavarret a bien voulu consigner ces observations dans l'important ouvrage qu'il a publié, et qui a pour titre : *Physique biologique*. Les recherches faites depuis par plusieurs chimistes ont confirmé en effet les résultats que je lui avais annoncés.

Quant à la *névrine*, les expériences ne tardèrent pas à démontrer que cette substance était un produit du dédoublement de la lécithine.

La découverte de la névrine appela bientôt sur ce corps l'attention des chimistes. M. Dybkowsky constata en 1867, que cette substance se rapproche beaucoup de la choline découverte par M. Strecker en 1861, dans la bile, et en soumettant ces deux corps à un examen attentif, il reconnut qu'ils étaient identiques. Les analyses de ces deux substances s'accordent en effet, et les chloroplatinates de ces bases sont représentés par la même formule. Les chloroplatinates de ces

bases cristallisent de la même manière et possèdent les mêmes propriétés.

Au commencement de ce mémoire, j'ai dit que j'avais retrouvé, en 1856, la lécithine dans la bile. Or la choline qui, depuis cette époque, a été découverte dans la bile par M. Strecker, provient, à n'en pas douter, du dédoublement de la lécithine; elle ne préexiste donc pas dans le bile, et elle est avec les acides oléique, margarique et phosphoglycérique un produit du dédoublement de cette substance.

Dans cette même année 1867, M. Baeyer démontre que la névrine est une base oxéthylénique, qu'elle représente de l'hydrate d'oxethyl-ammonium, et qu'on peut en obtenir la synthèse.

Dans le même moment, M. Wurtz obtient artificiellement cette substance en faisant réagir la triméthylamine sur le glycol chlorhydrique. Il compare le sel qu'il a obtenu avec celui que M. O. Liebreich a préparé en l'extrayant de la matière cérébrale, et constate l'identité complète de la névrine artificielle et de la névrine naturelle. M. Wurtz reconnaît encore non-seulement que le chlorhydrate d'hydroxéthylène-triméthylammonium est identique avec le chlorhydrate de névrine, mais encore que ces deux sels, transformés en chloroplatinates, fournissent des cristaux parfaitement identiques par leur forme, leur solubilité dans l'eau et leur insolubilité dans l'alcool. Il propose alors, et avec juste raison, de conserver à la névrine le nom choisi par M. Strecker, le chimiste qui le premier l'a découverte dans la bile, et par conséquent de remplacer le nom de névrine par celui de choline, ce qui a été adopté dans la science.

M. Strecker a depuis confirmé de son côté l'identité de la névrine et de la choline.

Enfin j'ai démontré, dans ces derniers temps, qu'en présence de l'ammoniaque, la lécithine fournissait de l'acide phosphoglycérique, de la choline et de la margaramide.

Je vais indiquer maintenant les propriétés distinctives de la lécithine et de la cérébrine.

Lécithine (1). La lécithine présente un intérêt chimique très-

(1) J'ai donné le nom de lécithine (de λέκιθος, jaune d'œuf) à cette substance, parce que c'est dans le jaune d'œuf que je l'ai d'abord rencontrée. (*Journ. de pharm. et de chim.*, 1850.)

grand; jusqu'à présent, elle n'a pu être obtenue à l'état de pureté. Elle se présente sous la forme d'une masse molle, homogène, translucide, sans action sur les couleurs végétales. Sous l'influence de la chaleur, elle se boursoufle, et si la température est suffisamment élevée, elle répand des vapeurs ammoniacales et laisse un charbon acide, qui doit cette propriété à la présence de l'acide phosphorique. Elle est insoluble dans l'eau, mais elle se divise facilement dans ce liquide et forme avec lui un mélange qui mousse par l'agitation. Elle est soluble dans l'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone, la benzine. L'alcool à 86° C. ne la dissout qu'à chaud, et elle s'en sépare presqu'en totalité par le refroidissement.

Les acides minéraux exercent sur la lécithine une action remarquable. Lorsqu'on chauffe cette substance divisée dans de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique ou sulfurique, le mélange se gonfle, et par le refroidissement, il se forme deux couches, l'une supérieure, constituée par les acides oléique et margarique, et l'autre inférieure, aqueuse, renfermant de l'acide phosphoglycérique et de la choline.

Les alcalis caustiques en dissolution étendue, comme la potasse et la soude, agissent sur la lécithine de la même manière que les acides minéraux.

L'alcool facilite beaucoup la décomposition de la lécithine par les acides et les alcalis minéraux.

En présence de l'eau de baryte, après une ébullition longtemps prolongée, il se fait un dépôt poisseux, et la liqueur renferme de l'acide phosphoglycérique ou mieux du phosphoglycérate de baryte et de la choline. Le dépôt, décomposé par les acides, fournit de l'acide oléique et de l'acide margarique. C'est en faisant réagir l'eau de baryte sur le protagon que M. O. Liebreich a, comme nous l'avons dit, découvert la névrine.

La lécithine, en présence de l'ammoniaque, subit des modifications profondes, et si l'on examine les produits qui se sont formés, on reconnaît, ainsi que je l'ai déjà dit plus haut, qu'ils consistent en acide phosphoglycérique, en choline et en margaramide.

Lorsqu'on dissout la matière visqueuse du jaune d'œuf dans

de l'alcool absolu, et qu'on ajoute à ce liquide du chlorure de platine également dissous dans ce même alcool, il se forme immédiatement un précipité abondant qu'on peut débarrasser par des lavages alcooliques de l'excès de chlorure de platine qu'il retient. Ce chloroplatinate est soluble dans l'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone et la benzine; il constitue une combinaison de lécithine avec le chlorure de platine, mais dans ce composé, la lécithine n'est pas pure.

Le chlorure de cadmium se comporte avec la matière visqueuse du jaune d'œuf comme le chlorure de platine; dans ce cas, le précipité est blanc.

Lorsqu'on dirige un courant d'hydrogène sulfuré dans de l'alcool absolu tenant en suspension le composé chloroplatinique, on précipite tout le platine, et la solution, débarrassée d'hydrogène sulfuré en excès par un courant d'acide carbonique, laisse par l'évaporation du chlorhydrate de lécithine sous la forme d'une masse analogue à la cire. Ce corps est très-altérable, car abandonné à lui-même, il ne tarde pas à perdre sa consistance et à se décomposer.

On peut à ce chlorhydrate de lécithine enlever l'acide chlorhydrique qu'il contient avec de l'oxyde d'argent, mais il se dissout toujours une petite quantité de ce corps simple. Lorsque ce métal a été enlevé par l'hydrogène sulfuré, la lécithine reste, après l'évaporation, sous la forme d'une masse homogène translucide. Cette substance est très-altérable ainsi que toutes ses combinaisons, et parmi ses produits de dédoublement, on retrouve toujours ceux que nous avons cités plus haut.

M. O. Liebreich a analysé le protagon et M. Diakonow, la lécithine. Lorsqu'on compare les analyses de ces deux substances, il est facile de voir que le protagon est, comme nous l'avons dit, un mélange de lécithine et de cérébrine. M. Diakonow considère la lécithine comme un sel formé par l'union de la choline (triméthyoxéthylammonium) avec un acide distéarylglycol phosphorique, acide qui se dédoublerait, sous l'influence de la baryte, en stéarate et en phosphoglycérate.

De toutes les recherches qui ont été faites jusqu'à présent sur la lécithine, il résulte que cette substance peut être considérée comme un sel à base de choline, et bien qu'elle n'ait pas

été obtenue pure jusqu'à présent, ainsi que nous l'avons dit, nous croyons qu'il est possible, d'après les produits de dédoublement qu'elle fournit, de la considérer comme formée de $C^{86}H^{84}AzPhO^{18}$. En effet :

$$\underset{\text{Lécithine.}}{C^{86}H^{84}AzPhO^{18}} + \underset{\text{Eau.}}{3H^{2}O^{2}} = \underset{\text{Acide oléique.}}{C^{36}H^{34}O^{4}} + \underset{\text{Acide margarique.}}{C^{34}H^{34}O^{4}} + \underset{\text{Acide phosphoglycérique.}}{C^{6}H^{9}PhO^{12}} + \underset{\text{Choline.}}{C^{10}H^{13}AzO^{4}}.$$

Cérébrine. La cérébrine, dans le jaune d'œuf est intimement unie à la lécithine, et je n'ai pu l'obtenir qu'en décomposant cette dernière. Lorsqu'elle a été retirée du jaune d'œuf par les moyens que j'ai indiqués (1), on la purifie en la dissolvant, à plusieurs reprises, dans l'alcool absolu bouillant. En se séparant de ce liquide, elle apparaît sous la forme de petits grains comme cristallins, mais qui s'agglomèrent en séchant, et ne présentent pas de forme régulière; aussi, la cérébrine se présente-t-elle le plus ordinairement sous la forme de petites plaques ressemblant beaucoup pour l'aspect et la consistance à la cire blanche purifiée.

Il est beaucoup plus facile de retirer la cérébrine du cerveau, où elle existe en grande quantité. Il suffit en effet de traiter par l'éther la matière grasse cérébrale obtenue au moyen de l'alcool bouillant. La partie insoluble est formée surtout par la cérébrine que l'on purifie en la faisant dissoudre à plusieurs reprises dans l'alcool absolu bouillant. Quelque nombreux que soient les traitements alcooliques, même en employant de l'alcool acidulé par l'acide sulfurique ou chlorhydrique, la cérébrine retient souvent une petite quantité de lécithine et surtout de phosphate de chaux qu'on ne sépare que très-difficilement d'une manière complète, en réitérant un grand nombre de fois les dissolutions dans l'alcool et les filtrations.

La cérébrine est solide, incolore, inodore; soumise à l'action de la chaleur, lorsqu'elle est privée de toute humidité, elle entre en fusion entre 155° et 160°; son point de fusion est donc plus élevé que celui de la cholestérine. Au-dessus de la température de 160°, elle ne tarde pas à prendre une teinte brunâtre

(1) *Journal de pharmacie et de chimie*, 1850.

et à se décomposer. Lorsqu'elle retient de l'eau, elle entre en fusion à une température beaucoup moins élevée. Chauffée dans un tube de verre, elle fournit des produits ammoniacaux ; calcinée, elle donne un charbon qui se brûle difficilement et qui n'est pas acide. L'eau froide et l'eau bouillante ne la dissolvent pas, mais, dans l'eau bouillante, elle se gonfle et forme un empois comparable à celui de l'amidon. Elle ne se dissout dans l'alcool que lorsqu'il est bouillant, et elle s'en sépare presqu'en totalité par le refroidissement du liquide en occupant un volume considérable. L'éther a peu d'action sur elle; l'acide chlorhydrique ne la colore pas en bleu. Elle ne renferme pas de soufre. Elle s'unit avec les acides et en retient des traces avec une grande opiniâtreté. Elle s'unit également avec les oxydes métalliques, mais il n'y a rien de constant dans la quantité d'oxyde qu'elle retient. La cérébrine possède donc une certaine affinité pour les bases, mais elle ne forme pas avec ces corps de véritables sels; tout porte donc à croire, comme le pensent plusieurs chimistes, qu'elle constitue plutôt une substance neutre. Il ne faut pas s'étonner d'ailleurs de ces propriétés qui n'ont pas leur analogue dans les corps dont s'occupe la chimie inorganique. Des substances, déjà étudiées, la fibrine, l'albumine, etc., se combinent dans des circonstances semblables, comme la cérébrine qui doit, ce me semble, venir avec la lécithine, se ranger auprès d'elles.

Tous les chimistes n'admettent pas le phosphore au nombre des principes constituants de la cérébrine. Des nombreuses expériences que j'ai faites, il résulte que des cérébrines obtenues dans des conditions diverses renfermaient des proportions variables et très-faibles de phosphore, et que de la cérébrine, préparée en laissant longtemps en contact de la matière grasse du cerveau avec de l'ammoniaque liquide ne renfermait pas ce corps simple. La cérébrine pure peut donc être représentée, pour sa composition, par les nombres suivants :

Carbone	= 66,85
Hydrogène	= 10,82
Azote	= 2,29
Oxygène	= 20,04
	100,00

La cérébrine et la lécithine sont comme l'albumine, la fibrine, la cholestérine, etc., des éléments de l'organisation des animaux. Ces deux substances se modifient à l'infini dans l'économie animale, et affectent des états physiques très-différents, mais elles ont, comme je l'ai déjà dit, des caractères qui leur sont propres, et qui permettent de toujours les reconnaître, la seconde, aux produits de dédoublement qu'elle donne (acides oléique, margarique et phosphoglycérique, et choline); la première, parce qu'elle présente un point de fusion élevée, renferme de l'azote, et se gonfle dans l'eau bouillante à la manière de l'amidon.

J'ai rencontré la lécithine dans un grand nombre de substances animales, et même chez les animaux dont l'organisation est la moins élevée (ortie de mer, astérie, oursin, méduse, actinie, etc.). La présence ou l'absence de cette matière ne permettrait-elle pas de reconnaître si une substance est réellement de nature animale, car, jusqu'à présent, aucune graisse phosphorée identique avec la lécithine n'a été signalée dans les végétaux?

Mémoire sur le rôle du phosphore et des phosphates dans la putréfaction; par M. Jules Lefort (1).

(Suite et fin).

§ III. — *Apparitions lumineuses ou feux follets.*

Comme question se rattachant directement à la fermentation putride, et qui vient fournir un nouvel argument en faveur de mes expériences, je m'occuperai encore des apparitions lumineuses ou feux follets, dont la nature et l'origine ont été interprétées d'une manière si inexacte par la superstition d'abord, par la science ensuite.

Dans les premiers siècles de l'Église, beaucoup de fidèles étaient très-persuadés de la possibilité et de la réalité des apparitions de morts vivants sous la forme de lueurs ou de flammes

---

(1) *Journal de pharmacie et de chimie*, 4e série, t. XIX, p. 257.

légères, courant la nuit, au gré des caprices de l'air, dans les marais, les fondrières, sur les champs de bataille, dans les cimetières surtout, et ne laissant aucune odeur, aucune fumée, enfin aucune trace. C'étaient les feux follets.

Si l'on en croit Abel Rémusat (1), les Japonais et les Chinois seraient les premiers qui auraient indiqué que le feu follet naissait du corps des hommes et des animaux morts. Suivant d'autres auteurs, trois jeunes gens de Padoue auraient fait la même remarque, en 1492, pour la première fois, que quelques morceaux d'un agneau sacrifié depuis un certain temps répandaient une lueur brillante dans l'obscurité. En 1672, Robert Boyle, l'auteur de la découverte du phosphore, comme on sait, aurait également observé que la chair des mammifères, surtout celle de veau, luisait dans l'obscurité. C'est également à ce célèbre physicien et chimiste anglais que l'on est redevable des premières notions sur les caractères différentiels de la phosphorescence physique et de la phosphorescence chimique. De là est venue aux chimistes la pensée, très-accréditée encore maintenant, que ces apparitions lumineuses mobiles avaient pour origine l'hydrogène phosphoré, spontanément inflammable, produit par la putréfaction; mais je vais prouver que le phosphore n'est pour rien dans ces phénomènes.

Il convient d'abord de faire une distinction entre les feux follets des marais, comme ceux de la vallée du Connecticut aux États-Unis, et au Bengale, et les prétendus feux follets que la superstition place plus particulièrement dans les cimetières.

Dans les vastes marais de l'Amérique, toutes les conditions sont réunies pour la production des substances propres à donner naissance à des vapeurs lumineuses : le sol, en effet, dans sa partie superficielle, est un amas de matières animales et végétales qui, sous l'influence d'une température souvent torride, se convertissent en gaz qu'un simple accident a pu enflammer une seule fois à la manière des fumerolles, et dont la combustion se perpétuera peut-être toujours, grâce à l'abondance des hydrogènes carbonés volatils fournis par les gisements de

(1) Abel Rémusat, *Notices et extraits des manuscrits de la Bibliothèque du roi*, t. XI, Paris, 1827.

pétrole. Ce qui s'observe sur quelques points du nouveau monde est à peu près le même fait qui a lieu en France, dans les houillères en combustion permanente, comme celles de Commentry (Allier) et de Decazeville (Aveyron).

Dans les cimetières, au contraire, le dégagement de vapeurs lumineuses mobiles sous l'influence de la putréfaction n'est pas possible, ainsi qu'on l'écrit encore chaque jour, parce que la profondeur à laquelle se produit la décomposition cadavérique ne permettrait pas, soit à de l'hydrogène phosphoré s'il était capable de prendre naissance, soit à du phosphure de soufre, de traverser une épaisseur de sol aussi considérable sans se détruire complétement. Tous les chimistes savent aujourd'hui que ces dérivés du phosphore ne sont pas gazeux, et qu'ils se décomposent avec accompagnement de lumière, pour peu qu'ils reçoivent le contact de l'air. Or, le sol, même dans ses parties les plus profondes, et dans ses plus petits interstices, contient toujours de l'air atmosphérique plus ou moins normal qui réagirait sur ces substances inflammables, à mesure de leur entraînement par l'acide carbonique ou tout autre gaz inerte, tel que l'hydrogène.

Il est facile de comprendre, du reste, que s'il n'en était pas ainsi, le voisinage des nécropoles comme celles des grandes villes serait inhabitable, attendu que les autres gaz infects qui se forment dans le même temps que la putréfaction cadavérique suivraient le même chemin que ces matières phosphorées. Mais personne, que je sache, n'a vu de feux follets sortir des tombes qui sont situées dans les vastes cimetières de Paris et d'Europe.

Tout ce que je dis ici ne repose pas sur une simple vue de l'esprit, car je l'ai établi par des expériences directes.

On sait que le phosphure d'hydrogène, spontanément inflammable malgré son état liquide, se dégage assez facilement dans l'air par l'intermédiaire du phosphure d'hydrogène non inflammable toutes les fois qu'on projette dans l'eau des fragments de phosphure de calcium. J'ai fait pratiquer dans le sol, à la campagne, des excavations dont la profondeur variait depuis 50 centimètres jusqu'à 1 mètre, et après y avoir jeté un ou deux fragments de phosphure de calcium, j'ai fait aussitôt

boucher les trous avec la même terre, qui était toujours humide. Pendant des mois entiers, le soir ou la nuit, j'ai observé si ces parties du sol étaient lumineuses, et je n'y ai jamais remarqué la plus légère trace phosphorescente. En recreusant les fosses, j'ai constaté que le phosphure d'hydrogène s'était détruit à mesure qu'il s'était formé et qu'il avait eu le contact de l'air du sol humide.

Mais voyons donc si ces feux follets, en un mot ces apparitions lumineuses soudaines n'ont pas une cause plus naturelle. Il est en effet avéré que dans les contrées chaudes du globe, comme en Asie et en Amérique, on voit très-souvent voltiger dans l'air ou près du sol, le soir ou dans la nuit et à certaines époques de l'année, des lueurs qui fuient quand on les approche, poursuivant parfois ceux qui les fuient, et brillant moins de près que de loin ; tels sont ces prétendus lutins qui ont été, à un autre âge, une grande frayeur pour les hommes, parce qu'ils y voyaient les âmes des criminels errant dans le monde jusqu'au jugement dernier. Mais je me hâte d'ajouter que les composés phosphorés ne produisent pas ces apparitions, du moins au point de vue de la putréfaction, car depuis longtemps Grotthus, Carradori, Spallanzani et Virey nous ont enseigné que ces feux follets n'étaient que des coléoptères, comme les *élatérides* du genre *Pyrophorus* (1), les *Lampyris*, et peut-être quelques autres insectes possédant tous des organes qui, au dire de plusieurs auteurs, deviennent lumineux à l'époque de leurs amours, et qui leur permettent ainsi de se rencontrer dans l'obscurité. Cette propriété disparaît après l'accouplement, ce qui a fait dire par Virey que ces animaux ailés éteignaient par l'hyménée les flambeaux de l'amour, mais ce dernier fait mérite encore un sérieux contrôle. C'est là la raison pour la-

(1) Suivant Paluke Browne (*Histoire de la Jamaïque*), l'*Elater noctilicus*, désigné encore sous les noms de *taupin*, de *cucujo*, suspend à volonté sa lumière et la fait paraître comme on le ferait avec une lanterne sourde; ses organes phosphorescents sont situés au corselet de chaque côté. Cet insecte, qui se cache le jour, voltige la nuit et se jette, comme le font les phalènes de notre climat, sur la lumière des flambeaux. Les Indiens en portent dans leurs voyages en place de lanternes, et les femmes en ornent leurs têtes comme d'étoiles brillantes.

quelle ces prétendus feux follets ne se montrent qu'à certaines périodes de l'année.

Sans citer les vers luisants que tout le monde connaît, il existe en France, suivant Virey (1), un autre insecte, la *Scolopendra electrica,* qui fixe surtout sa demeure dans le bois pourri, le terreau, sous les pierres, etc., et qui jouit d'une remarquable propriété de luire dans l'obscurité; voilà encore une des causes de la superstition des apparitions lumineuses sur les tombes.

Je ne parlerai que pour mémoire de la phosphorescence de la mer que des auteurs ont attribuée à la putréfaction des poissons qui vivent et se décomposent dans ce vaste milieu : tout le monde sait aujourd'hui que ce phénomène a pour origine la présence d'animaux microscopiques qui se réunissent en grand nombre et qui font briller la surface de l'eau d'un vif éclat comparable à la lueur d'un feu de Bengale.

Tels sont les résultats auxquels j'ai été conduit par l'étude attentive des phénomènes qui accompagnent la fermentation putride et des causes qui y donnent lieu; mais au point de vue de la philosophie chimique, un fait capital les domine presque tous : je veux parler de la manière dont l'école française et l'école allemande, qui a Liebig pour chef, interprètent la fermentation en général. Il me semble évident que, d'après les observations chimiques qui précèdent, si le rôle des phosphates se borne uniquement à multiplier le ferment en facilitant l'organisation des infusoires; en un mot, si ces sels ont le pouvoir d'activer la putréfaction sans qu'on puisse entrevoir leur décomposition, même partielle, et une réaction chimique quelconque, toute la théorie de Liebig en reçoit une nouvelle atteinte : la putréfaction devient alors, comme toutes les variétés de fermentation nettement définies, un phénomène corrélatif de la vie et non de la mort.

Ainsi se confirme à chaque instant cette opinion formulée depuis longtemps déjà en ces termes (2) par M. Dumas : « Les « fermentations sont toujours des phénomènes du même ordre

(1) Virey. *Journal de pharmacie,* 2ᵉ série, t. XII, p. 365, 1826.
(2) *Traité de chimie appliquée aux arts,* t. VI. *Fermentation.*

« que ceux qui caractérisent l'accomplissement régulier des « actes de la vie animale. »

La vérité, on le voit, aura été longue à se faire jour, mais il ne faut pas oublier que, pour la solution des problèmes qu'elle comporte, il s'agissait de surprendre quelques-uns des secrets de la nature, et celle-ci ne les laisse pas toujours pénétrer aisément.

Sur les liqueurs titrées de permanganate de potasse; par M. BERTHELOT.

Ayant eu occasion d'employer fréquemment les liqueurs titrées de permanganate de potasse depuis quelque temps, j'ai reconnu qu'un seul procédé est tout à fait correct, entre les trois principaux qui sont usités et regardés comme équivalents : c'est l'emploi d'une solution titrée d'acide oxalique pur, solution inaltérable que l'on peut préparer et vérifier aisément.

Le sulfate ferreux pur est trop altérable, surtout en solution. Le sulfate double de fer et de potasse, comme celui de fer et d'ammoniaque, s'altère en solution presque aussi vite que le sulfate ferreux. Même à l'état sec, l'emploi des sulfates doubles n'est pas très-sûr, principalement à cause de leur état d'hydratation, qui ne peut jamais être garanti, à un demi-centième près, comme je m'en suis assuré. En outre, l'emploi d'un sel sec exige une pesée à chaque série de dosages.

Quant au fer métallique, employé à l'origine, outre qu'il exige une pesée chaque fois, il ne donne pas non plus le dernier degré de précision, à cause des traces de carbone que le fer, même réputé pur, contient toujours. Or, une partie en poids de fer prend 0,142 d'oxygène en passant de l'état de protoxyde à celui de sesquioxyde, tandis qu'une partie de carbone changée en acide carbonique (ce qui arrive peu à peu avec le permanganate acide) prend 3,67 d'oxygène. Un millième de carbone dans le fer équivaut donc à 26 millièmes de fer, soit un quarantième du poids total, proportion qu'il n'est pas permis de négliger dans des essais très-précis; 2 ou 3 dix-millièmes de carbone exercent déjà une influence sensible.

J'ai fait ces observations en étudiant divers échantillons de permanganate cristallisé, dont l'impureté peut être masquée par des compensations d'erreurs dues aux causes précédentes.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

Du chloral et de sa combinaison avec les matières albuminoïdes; par M. J. Personne.

Dans un travail sur le chloral, présenté à l'Académie en 1869, j'ai cherché à démontrer, par expérience, que la transformation du chloral en chloroforme au sein de l'économie, ainsi que l'avait formulée M. Liebreich, est bien réelle, contrairement à l'opinion de quelques médecins français. Cette opinion ayant été reproduite de nouveau dans diverses publications, j'ai pensé qu'il était de mon devoir de reprendre mes expériences et même d'en instituer de nouvelles, pour apporter de nouvelles preuves en faveur de la théorie que je soutiens, et justifier ainsi la récompense que l'Académie a décernée à mon travail.

Mes savants contradicteurs prétendent qu'il est impossible que le sang puisse avoir une alcalinité assez grande pour transformer le chloral en chloroforme; car, disent-ils, on ne peut effectuer cette transformation avec les bicarbonates alcalins, l'eau de Vichy, par exemple. Les expériences auxquelles je me suis livré prouvent que cette assertion n'est pas fondée. Le résultat de ces expériences, confirmatif des premières, est le suivant : outre les alcalis forts, tous les alcalis faibles, la magnésie les sels alcalins comme les bicarbonates de potasse et de soude, auxquels j'ajouterai le borate de soude et le phosphate de soude des pharmacies, tous les liquides alcalins animaux, comme le sang et le blanc d'œuf, tous ces agents transforment le chloral en chloroforme, quand le mélange est porté à une température de +40°.

Pour expliquer la différence d'action physiologique qui existe réellement entre le chloral et le chloroforme, on a fait aussi

intervenir un autre produit du dédoublement du chloral, l'acide formique, et l'on a admis que cet acide, brûlé au sein de l'économie, fournit de l'acide carbonique dont l'action hypnotique vient s'ajouter à celle du chloroforme. On sait, en effet, que le dédoublement du chloral hydraté donne, pour 100, 72,20 de chloroforme et 27,80 d'acide formique, d'après l'égalité suivante : $C^4HCl^3O^2,H^2O^2 = C^2HCl^3 + C^2H^2O^4$; de plus, une partie plus ou moins considérable du chloroforme peut se détruire, en donnant également naissance à de l'acide formique et à du chlorure de sodium, selon l'égalité bien connue : $C^2HCl^3 + 4NaO = C^2HNaO^4 + 3NaCl$. Tout cet acide formique produit est bien loin d'être brûlé; une portion est certainement éliminée par les urines, car celles-ci possèdent la propriété de réduire la liqueur cupropotassique, quoique privées de glucose.

Mais en admettant que la totalité de l'acide formique, produit par la destruction complète du chloral, soit tranformée en acide carbonique, doit-on en conclure que l'action de cet acide carbonique s'ajoute à celle du chloroforme? Je ne le pense pas, pour les raisons suivantes : 100 grammes d'hydrate de chloral produisent, par une décomposition complète, 56 grammes d'acide formique; par conséquent 5^{gr},6 est le poids de cet acide, qui sera fourni par 10 grammes d'hydrate de chloral, quantité qu'on ne peut pas toujours administrer à un chien de taille moyenne. Eh bien ! j'ai fait prendre à des chiens le formiate de soude sec jusqu'à la dose de 10 grammes, quantité représentant 5,83 d'acide formique, sans avoir observé le moindre phénomène anesthésique; cependant ce sel a toujours été complétement absorbé, car il n'a jamais produit d'effet purgatif.

Dans le cours de mes expériences, il m'a été permis de faire une observation intéressante et qui doit, selon moi, éclairer assez complétement l'action physiologique du chloral. Voici cette observation :

Le sang frais additionné d'hydrate de chloral et maintenu à la température ordinaire, se coagule complétement, conserve sa couleur rouge et reste sans altération. Un morceau de muscle étant plongé dans une dissolution d'hydrate de chloral à 1/10,

sa couleur pâlit un peu; il en exsude un liquide rougeâtre qui dépose bientôt un sédiment briqueté. Après quelques heures d'immersion, le muscle, abandonné à la température de $+15$ à $20°$, ne se putréfie plus; il se dessèche rapidement, prend une teinte plus vive et devient assez friable pour être pulvérisé. La matière sèche renferme du chloral; elle fournit du chloroforme par les alcalis. Le dosage du chlore, opéré, sur un échantillon séché à $+100°$, a donné 8,30—8,38 p. 100 de chlore, ce qui correspond à 11,50 p. 100 de chloral.

L'albumine se combine aussi au chloral; c'est à cette matière que je me suis adressé, dans l'espoir d'obtenir un composé défini, mais je n'ai pu encore bien déterminer les conditions précises pour obtenir un composé de cette nature; je me bornerai à dire que cette combinaison se dissout dans un excès d'albumine, ainsi que dans un excès de solution de chloral, à la manière du composé d'albumine et de bichlorure de mercure. Une seule fois j'ai pu obtenir un produit qui, séché d'abord, pendant huit jours, à 40 ou 45°, puis pulvérisé et desséséché à 100°, a fourni à l'analyse 12,56 p. 100 de chlore, ce qui représente 17,23 p. 100 de chloral. Cette quantité de chloral fait présumer qu'il s'agit ici d'un composé défini. En effet, si l'on admet la formule de l'albumine donnée par Lieberkün, $C^{144}H^{114}Az^{18}O^{22}S$, on a

$$C^{144}H^{114}Az^{18}O^{22}S + 2(C^4HCl^3O^2, H^2O^2) - 2HO,$$

qui donne 12,65 de chlore correspondant à 17,36 p. 100 de chloral.

On admet généralement aujourd'hui que les matières albuminoïdes sont des amides; or les aldéhydes étant susceptibles de se combiner avec ces corps, il n'est pas déraisonnable de penser que le chloral, qui n'est que de l'aldéhyde trichlorée, puisse former avec eux des composés analogues.

Quoique mes expériences sur ce sujet ne soient pas encore terminées, j'ai cru devoir communiquer les premiers résultats, car ils peuvent, comme je l'ai dit plus haut, jeter un nouveau jour sur l'action physiologique du chloral. En effet, si l'action du chloral est bien due au chloroforme qu'il fournit au sein de l'économie, il est bien certain cependant que cette action

diffère de celle du chloroforme par une durée beaucoup plus longue.

La combinaison du chloral avec les matières albuminoïdes fait pressentir cette plus longue durée d'action. Voici comment elle peut être expliquée :

La première action de l'hydrate de chloral sur les matières albuminoïdes qu'il rencontre dans l'économie produit du chloroforme aux dépens de l'alcali de ces matières albuminoïdes ; en même temps ces matières, appauvries ou privées d'alcali, contractent une combinaison avec le chloral non détruit, et cette combinaison forme en quelque sorte un réservoir de chloroforme, qui ne le cède que successivement, à mesure que la circulation vient détruire la combinaison formée. Elle explique bien pourquoi on ne rencontre qu'une très-petite quantité de chloroforme dans le sang des animaux soumis à l'action du chloral ; elle vient enfin justifier l'emploi du chloral dans le pansement des plaies, comme modificateur puissant des tissus.

J'ajouterai, en terminant, que le chloral peut être avantageusement employé pour la conservation des matières animales les plus altérables. Je conserve depuis plus d'un mois un cervelet placé dans une solution à 1/10 d'hydrate de chloral ; il n'a pas éprouvé la moindre altération, il a pris seulement un peu plus de fermeté, sans toutefois devenir dur. Un cobaye, injecté dans les plus mauvaises conditions, trois jours après la mort, est conservé, depuis deux mois, à la température de 15 à 20°, sans présenter le moindre signe d'altération putride ; il se dessèche, devient dur, et tout fait présumer que sa conservation sera des plus longues. En additionnant la solution de chloral avec de la glycérine, on peut obtenir des produits imputrescibles conservant une certaine mollesse, ce qui pourra permettre de conserver, dans des conditions favorables, nombre de préparations anatomiques.

De l'action du chloral sur l'albumine; par M. H. Byasson.

Dans une note intitulée : *Du chloral et de sa combinaison avec les matières albuminoïdes*, M. Personne conclut de ses

travaux que le chloral se combine avec l'albumine, et il en déduit une explication sur le mode d'action physiologique de ce composé. Mes expériences m'ont conduit à des résultats différents.

Lorsqu'on verse dans une solution d'albumine d'œuf, renfermant environ 5 p. 100 d'albumine sèche, 10 à 15 grammes de chloral anhydre, il y a formation d'un coagulum, produit surtout par l'élévation considérable de température due à la combinaison du chloral avec l'eau. Le mélange d'une solution au dixième de chloral hydraté, avec une solution d'albumine, donne lieu à une coagulation partielle; le liquide prend l'aspect lactescent et se conserve tel très-longtemps; si on le chauffe jusqu'à l'ébullition, l'albumine se coagule presque complétement. En variant les quantités relatives de chloral hydraté et d'albumine, j'ai fait ainsi agir ces deux substances l'une sur l'autre, de manière à séparer, par décantation et filtration, une quantité de produits suffisante pour y rechercher le chloral. En faisant sécher lentement, à une température comprise entre 40 et 50°, l'albumine coagulée dans ces conditions, même après un lavage préalable à l'eau distillée, on retrouve du chloral. Ce résultat n'a rien d'inattendu, vu la constitution physique de l'albumine coagulée, la fixation mécanique de substances même dissoutes et la difficulté de pénétration de l'eau dans sa masse. J'ai songé à laver la prétendue combinaison avec l'alcool, liquide qui, tout en contractant en quelque sorte l'albumine, jouit d'un grand pouvoir dissolvant pour le chloral; le lavage peut être considéré comme complet lorsqu'on a employé méthodiquement environ vingt-cinq fois le poids d'alcool. La substance ainsi lavée, désséchée lentement, présente l'aspect corné de l'albumine sèche, et elle donne une poudre blanche. Dans ces conditions, elle ne renferme pas de chloral; en effet, lorsqu'on la soumet en premier lieu à l'action d'une solution concentrée de potasse, il ne se dégage pas trace de chloroforme ou d'autre composé chloré volatil; en second lieu, si l'on détruit la substance organique, avec les précautions ordinaires, par l'emploi combiné de l'acide nitrique, du carbonate de potasse et de la chaleur, on retrouve dans le résidu du cyanure de potassium et seulement des *traces*

de chlore. A moins d'admettre que la combinaison d'albumine et de chloral est assez peu stable pour être détruite par l'alcool, les expériences précédentes permettent d'avancer qu'elle ne se produit pas dans les conditions citées. La lactescence ou la coagulation partielle d'une solution d'albumine par le chloral hydraté, signalée déjà par moi en 1871, dans mon mémoire sur l'hydrate de chloral, est due en partie à la neutralisation du carbonate alcalin. L'action si remarquable du chloral comme agent de conservation des matières animales, signalée déjà par divers savants et en particulier par MM. Hirn et Dujardin-Beaumetz, n'en reste pas moins définitivement démontrée, surtout par les expériences de M. Personne. Dans cette voie, j'avais déjà montré (mémoire cité) son pouvoir antifermentescible, et indiqué depuis longtemps à M. Robin le parti qu'on en pouvait tirer pour la conservation de certaines préparations histologiques. La pénétration facile du chloral en solution aqueuse dans les matières organiques animales, la coagulation partielle des matières albuminoïdes et le mélange physique d'une certaine quantité d'une substance qui s'oppose à la vie des organismes inférieurs me paraissent des raisons suffisantes pour expliquer les faits précédents.

Dans cette même note, M. Personne combat la théorie qui attribue à l'acide formique produit dans le dédoublement du chloral, en même temps que le chloroforme, une partie de son action physiologique, théorie que j'ai donnée en l'appuyant sur des faits qui ont fait l'objet de différentes notes insérées aux *Comptes rendus*. Il est vrai que le formiate de soude, et je l'avais signalé, ne produit pas de phénomène anesthésique même à forte dose ; mais le formiate d'éthyle est un puissant anesthésique, et l'on ne peut arguer que cette action tient à la constitution chimique, puisque l'acétate d'éthyle, par exemple, ne la partage pas. Quand le chloral ou le formiate d'éthyle agissent sur l'économie, l'acide formique est produit au sein même du sang, et la coloration spéciale et persistante produite dans ce cas n'est pas sans ressembler à celle que donne l'oxyde de carbone combiné aux globules. Ainsi, le dédoublement du chloral dans l'économie étant incontestable, le trichloracétate de soude qui fournit du chloroforme au sein de l'économie

n'ayant pas une action identique à celle du chloral, le formiate d'éthyle étant anesthésique, j'ai conclu de mes expériences : 1° que la durée d'action plus longue du chloral, comparée à celle du chloroforme, était due à la lenteur de l'action chimique; 2° que la différence dans les phénomènes physiologiques s'expliquait par l'intervention de l'acide formique produit en même temps que le chloroforme et agissant dans des conditions spéciales.

M. Personne dit également que les urines des individus qui ont ingéré du chloral hydraté réduisent la liqueur cupropotassique. J'ai toujours trouvé, et cela dans des cas très-nombreux, que cette réduction est des plus faibles, moins marquée que celle que produisent les urines avec excès d'acide urique, par exemple; tandis que le chloroforme et surtout le chloral produisent une réduction abondante et rapide, il faut avec le formiate de soude une ébullition prolongée pour amener la formation d'oxydule de cuivre. Dans mes expériences, je n'ai pu retrouver l'acide formique dans les urines que lorsque les doses de chloral administrées avaient été d'au moins 6 grammes chez l'homme, ou bien chez les animaux sacrifiés dans ce but.

Production par voie sèche de quelques borates cristallisés; par M. A. Ditte.

Lorsqu'on chauffe de l'acide borique avec un oxyde ou un carbonate métallique, on obtient en général des matières vitreuses plus ou moins transparentes, contenant à la fois l'acide et la base; mais ce ne sont pas là des combinaisons définies; leur composition dépend des proportions de matières mises en présence, et leur fusibilité varie avec la quantité d'acide borique qu'elles renferment. Quand on cherche à préparer des borates cristallisés, ayant par suite une composition bien définie, la première difficulté que l'on rencontre tient à la grande fusibilité de ces corps. Dans les circonstances où l'on se place d'habitude pour obtenir des cristaux par voie sèche, ils ne fournissent en effet, le plus souvent, que des masses transpa-

rentes, des perles vitreuses, mais sans traces apparentes de cristallisation.

J'ai pu tourner la difficulté en opérant à température très-basse, et soustrayant les cristaux, dès leur formation, à l'influence de la chaleur. Je me sers à cet effet, comme dissolvant, d'un mélange à équivalents égaux, de chlorures alcalins, qui fond au rouge sombre, et dans lequel j'introduis des borates amorphes ou les éléments du sel que l'on veut obtenir. Le tout est placé dans un creuset de platine chauffé par une lampe à gaz, et plus fortement au fond qu'à la partie supérieure. Dans ces conditions, le fond du creuset étant porté au rouge, une portion du borate se dissout dans la matière en fusion, vient cristalliser vers le haut dans les parties plus froides, et les cristaux formés se réunissent au bord du creuset, où la température n'est qu'à peine celle de fusion des chlorures alcalins. Ils y forment, mélangés à un peu du dissolvant qui se solidifie, une sorte de bourrelet ou de couronne solide qui s'accroît peu à peu. On la détache très-facilement du creuset refroidi; on la traite par l'eau bouillante, qui dissout les chlorures et laisse à l'état de pureté les cristaux obtenus.

I. *Borates de chaux.* — Une dissolution saturée et bouillante d'acide borique attaque facilement le spath d'Islande, en formant de petites aiguilles de borate de chaux, et les parois du vase, aussi bien que le spath, se recouvrent, après quelques heures, d'une couche blanche et cristalline de ce sel, qui s'épaissit peu à peu. On arrive au même résultat en substituant au spath le marbre, la craie ou la dolomie; mais le produit est alors mélangé aux impuretés du carbonate de chaux employé. L'aspect de ces mamelons cristallins est comparable à celui du borate de chaux naturel de Toscane, que l'on trouve en croûtes superficielles sur des calcaires, et que Beudant attribue à la double décomposition du borax et de la chaux carbonatée. Je n'ai pu toutefois le produire ainsi : une solution bouillante et saturée de borax n'attaque pas les calcaires à la pression atmosphérique, c'est-à-dire vers 100°. Quoi qu'il en soit, le sel obtenu avec l'acide borique est un borate de chaux hydraté qui renferme $3BoO^3$, CaO, 4HO, que l'on peut écrire ($2BoO^3$, CaO, HO) (BoO^3, 3HO), en le regardant comme une

combinaison d'acide borique cristallisé avec un borate de chaux analogue au borax. Ce sel perd son eau à 200° et fond en un verre limpide vers 450° environ.

Quand on l'introduit dans le mélange de chlorures alcalins, en modérant beaucoup le feu, de manière à l'empêcher de fondre, on voit se former rapidement, sur les parois du creuset, un bourrelet de cristaux ; s'il fond et se rassemble en une masse vitreuse, ce qui diminue de beaucoup sa surface de contact avec les chlorures, la cristallisation est considérablement ralentie. On obtient, dans ces circonstances, un borate de chaux (I), qui se produit encore (II) quand on traite par les chlorures alcalins du borate précipité, provenant de l'action du borax sur l'azotate de chaux. Il se forme aussi (III) quand, dans les deux opérations qui précèdent, on ajoute au mélange fondu une petite quantité de chlorure de calcium pur; dans ce cas, le bourrelet se forme sur les parois du creuset avec une rapidité extrême et tout est bientôt transformé en cristaux. Il est toujours préférable, et pour la même raison, d'éviter la fusion de la matière au fond du creuset. Voici la composition de ce sel, qui répond à la formule $BoO^3\,CaO$:

	I.	II.		III.		Calculé.
Chaux.	44,57	44,36	44,75	44,86	44,96	44,44
Acide borique.. .	55,42	55,63	55,24	55,14	55,03	55,56

Les cristaux sont des prismes quadrilatères, aplatis de manière à présenter souvent la forme de lames, et qui, en s'accolant les uns aux autres, constituent des groupes cannelés; ils sont incolores, transparents, facilement solubles vers 50° dans les acides nitrique et chlohydrique étendus de leur volume d'eau, insolubles dans l'acide acétique concentré et bouillant, et très-facilement fusibles.

Si le chlorure de calcium, ajouté et en grand excès, formait, par exemple, le quart du mélange, la production des cristaux et du bourrelet est des plus rapides, et l'on obtient un nouveau sel renfermant plus de chaux. C'est un borate basique que l'on prépare encore en ajoutant simplement un peu d'acide borique aux trois chlorures fondus dans les proportions suivantes : 2 de chlorure de potassium, 2 de chlorure de sodium,

1 de chlorure de calcium. Ce sel a pour formule $3CaO, 2BoO^3$. Les cristaux prismatiques allongés, striés parallèlement aux arêtes latérales, sont solubles dans les acides autres que l'acide acétique.

En ajoutant au borate de chaux précipité, ou à celui qui provient de l'action de l'acide borique dissous sur le spath calcaire, le tiers environ de son poids d'acide borique fondu, on obtient, par la cristallisation dans les chlorures, des aiguilles longues, soyeuses, légères, souvent accolées en pinceaux délicats ou en groupes plus épais. Les cristaux terminés par une face inclinée sur les arêtes latérales sont du sesquiborate de chaux $2CaO, 3BoO^3$; on l'obtient directement en fondant de l'acide borique en excès avec de la chaux; après refroidissement on trouve une masse blanche, fibreuse, formée de grandes aiguilles plates, nacrées, nettement séparée de l'acide borique excédant, et dont on extrait sans difficulté de grandes lames brillantes, solubles dans les acides (II). Voici la composition de ce sel :

	I.		II.	Calculé.
Chaux.	34,66	34,68	34,34	34,78
Acide borique. . .	65,33	65,31	65,60	65,22

Enfin, lorsque, au lieu d'une petite quantité d'acide borique, on en met un grand excès, la cristallisation s'opère avec une lenteur extrême. Au bout de six ou huit heures, on n'obtient que quelques décigrammes de cristaux aplatis, solubles, même à froid, dans l'acide nitrique et formés de biborate de chaux.

II. *Borates de strontiane.* — Le carbonate de strontiane est attaqué, comme celui de chaux, par une solution bouillante d'acide borique, et donne un sel qui se dépose en mamelons cristallins. Si l'on introduit ce corps, ou le borate provenant de l'action du borax sur le nitrate de strontiane, dans le mélange de chlorures alcalins, il ne fond pas comme le sel de chaux correspondant, et se transforme en cristaux de biborate de strontiane. On obtient le même sel en ajoutant au mélange un grand excès de chlorure de strontium, qui ne joue en aucune

façon ici le rôle du chlorure de calcium dans les expériences précédentes.

Quand on fait arriver à la partie supérieure du creuset qui contient ce mélange de chlorures alcalins et de chlorure de strontium un courant de vapeur d'eau, le bourrelet très-volumineux qui se produit ne renferme que des cristaux du même sel; il contient :

	I.	II.		III.	Calculé.
Strontiane.	42,66	42,69	42,44	42,52	42,62
Acide borique. . .	57,33	57,31	57,55	57,48	57,38

Ce biborate de strontiane, $SrO, 2BoO^3$; est en aiguilles longues, fines et minces, assemblées en pinceaux, et solubles, à froid, dans l'acide azotique.

Si l'on répète les expériences qui précèdent en ajoutant de la strontiane caustique en excès, on n'obtient plus des aiguilles fines, mais des prismes à quatre pans, épais, plus volumineux et couverts de stries; ils sont terminés souvent par un pointement, et se dissolvent bien dans les acides; leur composition montre que c'est là le sesquiborate de strontiane $2SrO, 3BoO^3$.

Un mélange, à équivalents égaux, d'acide borique et de strontiane caustique, fortement chauffé dans un creuset de charbon, laisse un résidu solide au-dessus duquel est une matière fondue. Celle-ci devient, en se refroidissant, une masse couverte d'aiguilles brillantes, qui, traitée dans le mélange de chlorures alcalins avec un peu de chlorure de stontium, cristallise très-facilement. Les cristaux, assez gros, courts, striés et terminés par un pointement, sont du borate neutre de strontiane, BoO^3, SrO.

Enfin, si cette dernièe opération se fait en présence d'un excès de strontiane caustique, les cristaux prismatiques, aplatis, accolés les uns aux autres, que l'on obtient, sont fort petits; ils sont colorés en jaune par des traces d'oxyde de fer et constituent un borate basique analogue à celui de chaux décrit précédemment; sa formule est $3SrO, 2BoO^3$.

Ce sel, comme le précédent, se dissout facilement, à froid, dans les acides étendus autres que l'acide acétique.

M. Ditte a fait connaître dans une deuxième note la produc-

tion par voie sèche d'autres borates cristallisés, le borate de baryte, de magnésie, les borates doubles de chaux et de magnésie, de strontiane et de magnésie.

Faits pour servir à l'histoire de la levûre de bière; par M. SCHUTZENBERGER.

La levûre sur laquelle ont porté mes expériences contenait de 29 à 30 p. 100 de matière solide. Cette levûre fraîche, bouillie avec de l'eau et lavée à l'eau chaude, laissait un résidu insoluble dont le poids variait de 20 à $21^{gr},5$ pour 100 grammes de levûre. Cette même levûre fraîche, délayée dans l'eau et abandonnée à elle-même pendant douze à quinze heures à une température de 35 à 40° C., cède, au bout de ce temps, à l'eau bouillante 17 à 18 grammes de produits solubles pour 100 de levûre; le résidu insoluble, séché à 100°, pèse $12^{gr},5$ à 13 grammes.

Ainsi la perte au lavage bouillant de la levûre fraîche est de 8 à 9 p. 100 en principes solides; celle de la levûre digérée à jeun (sans sucre et à l'abri de l'oxygène) est de 17 à 18 grammes; différence, 10 grammes.

Il résulte évidemment de ces nombres que la levûre humide et à jeun, conservée à une douce température, agit d'un manière progressive sur ses éléments constitutifs insolubles et les convertit en principes solubles. Ce phénomène est la conséquence d'une action physiologique exercée par la levûre sur sa propre substance, et non d'une putréfaction; toutes mes expériences ont été terminées avant qu'il ne se développât le moindre indice d'altération putride.

J'ai soumis à une analyse immédiate, minutieuse, l'extrait obtenu par la digestion de la levûre fraîche, préalablement lavée à l'eau froide. Je n'indiquerai ici que les résultats obtenus, réservant pour le mémoire *in extenso* les détails du procédé opératoire suivi.

Pendant la digestion, on observe un dégagement lent et régulier d'acide carbonique; en même temps il se forme de l'alcool, comme on le savait déjà. On peut admettre qu'il y a

production de sucre, se dédoublant au fur et à mesure de sa naissance.

L'extrait renferme :

1° Une quantité notable de phosphates. M. Béchamp a déjà fait remarquer qu'en lavant la levûre d'une manière continue on élimine progressivement de l'acide phosphorique. Les phosphates, unis aux principes insolubles de la levûre, passent dans la solution à mesure que ceux-ci sont convertis en produits solubles.

2° Une proportion assez forte d'un principe gommeux, offrant tous les caractères et la composition de la gomme arabique (arabine), et que l'acide nitrique convertit en acide mucique.

3° *De la leucine et de la tyrosine.* — Ces deux produits, surtout le premier, se trouvent dans l'extrait de levûre lavée et digérée à doses notables. La leucine avait déjà été signalée par Müller et Hesse dans les produits de la putréfaction de la levûre; la putréfaction étant toujours précédée de l'altération physiologique dont l'étude fait l'objet de cette note, et n'altérant pas la leucine, on voit que l'origine de ce corps est antérieure à la décomposition putride.

J'ai constaté, comme l'avait annoncé Hesse, que cette leucine renferme une faible proportion (3 à 4 p. 100) de soufre, que l'on ne parvient pas à lui enlever complétement par des cristallisations répétées et même par des actions chimiques, telles que celle du plombite de potasse ou du nitrate d'argent ammoniacal à 100°. On arrive cependant ainsi à abaisser la quantité de soufre à 2 p. 100. Il est donc très-probable que la pseudoleucine de Hesse, qui, du reste, offre tous les caractères de la leucine, n'est pas un principe spécial, mais un mélange de leucine avec une petite quantité d'un corps sulfuré qui l'accompagne avec persistance.

4° Outre ces produits, j'ai pu isoler et caractériser, par leurs réactions et par l'analyse élémentaire, les bases azotées suivantes : la carnine, découverte récemment par Weidel dans l'extrait de viande; la xanthine, la guanine, l'hypoxanthine ou sarcine. Il est probable que ce dernier corps, que l'on ne peut bien purifier qu'en passant par la cristallisation dans

l'acide nitrique bouillant à 12° Baumé de son précipité argentique, s'est formé par l'oxydation de la carnine, et qu'il en est de même pour la sarcine trouvée dans les divers tissus animaux; on sait, en effet, que la carnine fournit facilement de l'hypoxanthine par oxydation. Parmi ces bases, la carnine est dominante.

D'où dérivent ces divers corps? Pour les principes azotés, leucine, tyrosine, xanthine, sarcine, guanine, carnine, l'origine n'est pas douteuse; ils sont formés par le dédoublement des matières protéiques insolubles de la levûre, et cela par un phénomène chimique analogue à celui qui se passe dans les tissus animaux. Il est impossible, en effet, de ne pas être frappé de l'analogie extrême qui existe entre l'extrait de levûre digérée et les extraits retirés des tissus animaux. Quant au *sucre* qui fournit l'alcool et l'acide carbonique, quant à l'*arabine*, leur origine n'est pas aussi certaine.

Note sur la distribution et la détermination du thallium; par M. T. L. Phipson.

En 1864, j'ai trouvé une quantité considérable de thallium dans du cadmium métallique, acheté à Londres l'année précédente; depuis cette époque, j'ai cherché la présence de ce métal, de temps en temps, dans un grand nombre de substances commerciales, envoyées à mon laboratoire pour y être analysées. Dans ces essais, je n'ai pas fait usage du spectroscope: le métal a toujours été mis en évidence à l'état de sulfure, et généralement il a suffi de 10 à 15 grammes de matière pour l'isoler en quantité fort appréciable.

Il résulte de mes expériences que le thallium est beaucoup plus répandu qu'on ne le croit actuellement, je dirais même qu'il est aussi répandu que le plomb. Je l'ai rencontré surtout dans le cadmium métallique, les pyrites cuprifères de l'Espagne et de Norwége et dans beaucoup d'autres minerais et produits industriels qui en résultent.

La marche à suivre pour l'isoler est très-simple. Il faut toujours l'avoir à l'état de *protoxyde* pour le doser; or, dans la

marche ordinaire de l'analyse quantitative, le thallium, s'il est présent dans l'échantillon examiné, est toujours ramené à l'état de *peroxyde* et échappe ainsi avec le fer, soit qu'on précipite ce métal à l'état de sulfure, soit qu'on l'isole à l'état de peroxyde ou de sel basique insoluble. Pour la recherche et le dosage du thallium, j'obtiens d'abord une solution du minerai dans l'*eau régale*; cette solution, étendue convenablement et fort acide, est débarrassée des métaux précipitables par l'hydrogène sulfuré. La liqueur filtrée est ensuite chauffée à l'ébullition (et autant que possible à l'abri de l'air), pour en chasser l'excès de gaz sulfhydrique; elle est alors traitée par un léger excès de carbonate de soude et filtrée rapidement pendant qu'elle est encore chaude. Dans la liqueur filtrée, le sulfure d'ammonium précipite complétement le thallium à l'état de sulfure.

REVUE PHARMACEUTIQUE.

Sur le féculomètre; par M. Bloch. — Cet instrument, destiné à évaluer la proportion d'eau contenue dans une fécule, consiste dans un tube de verre formé de deux parties de diamètres différents : l'une, inférieure, de 220 millimètres de longueur sur 16 millimètres de diamètre, fermée par un bout, porte une échelle graduée ; elle est destinée à contenir la fécule et à en donner le titre. La partie supérieure, de 180 millimètres de longueur sur 28 millimètres de diamètre, sert en quelque sorte d'entonnoir ; elle est fermée par un bouchon de verre. Pour graduer son instrument, M. Bloch est parti de ce principe que la fécule pure, non altérée par la chaleur ou l'action des acides, en présence d'un excès d'eau, se combine avec une certaine quantité de ce liquide, pour former, suivant l'auteur, une espèce d'hydrate qui occupe un volume constant. Après avoir déterminé exactement, par dessiccation, la quantité d'humidité d'une fécule, si l'on prend de cette fécule une quantité représentant 10 grammes de matière amylacée supposée sèche,

et si on la met en contact dans un tube gradué, avec de l'eau ordinaire de source et de rivière, on trouve, après un certain temps de repos, qu'elle occupe un volume de 17^{cc},5, ou plus exactement 17^{cc},567 suivant M. Bloch.

Tel est le point de départ de la graduation et de la construction du féculomètre. Le tube inferieur de l'appareil doit avoir une capacité de 20 centimètres cubes environ; on mesure exactement dans ce tube un volume de 17^{cc},567, et on divise la longueur du tube occupée par ce volume en 100 parties d'égale capacité. Il est évident que chaque division représente un centième de fécule sèche, une simple lecture sur le tube suffit pour indiquer le titre de la matière amylacée.

Pour faire l'essai, on pèse 10 grammes de fécule, on les introduit fortement dans le tube avec de l'eau, on agite et on laisse reposer. Après le repos, on lit le nombre de divisions occupées par la fécule hydratée. Si ce nombre est égal à 76, par exemple, cela indique que la fécule est au titre de 76 centièmes, c'est-à-dire qu'elle contient 24 p. 100 d'eau.

Si la fécule est avariée ou falsifiée, le dépôt ne se fait pas régulièrement et l'appareil ne peut pas servir à évaluer l'eau; mais il indique au moins que le produit essayé est impur ou altéré. (*Bull. Soc. d'Encourag.*)

Séparation et dosage des alcaloïdes des quinquinas; par M. DE VRY. — Les alcaloïdes des quinquinas connus jusqu'à ce jour avec certitude sont la quinine et la cinchonidine, lévogyres; la cinchonine, la quinidine et un *alcaloïde amorphe soluble dans l'éther*, tous les trois dextrogyres. M. de Vry pose comme conclusions de ses recherches que les cinq alcaloïdes ci-dessus n'existent jamais simultanément dans une espèce de quinquina, à moins que ce ne soit une espèce bâtarde. Enfin il indique une nouvelle méthode de dosage et de séparation des alcaloïdes. Elle est fondée sur les quatre faits suivants:

1° La grande solubilité de la *quinine* et de l'*alcaloïde amorphe* dans l'éther;

2° Solubilité de l'*iodosulfate de l'alcaloïde amorphe* dans l'alcool, faible solubilité de l'*iodosulfate* de quinine (Hérapath);

3° Différence de solubilité dans l'eau du *tartrate de cinchonidine* (1 partie dans 1,265 d'eau à 10°), du *tartrate de cinchonine* (1 partie dans 35,6 d'eau à 10°), du *tartrate de quinidine* (1 partie dans 38,6 à 15°);

4° Grande différence de solubilité de l'*iodhydrate de quinidine* (1 partie dans 1,650 d'eau à 15° et 110 d'alcool), de l'*iodhydrate de cinchonidine* (1 partie dans 110 d'eau et 3 d'alcool), et de l'*iodhydrate de cinchonine* (1 partie dans 128 d'eau et 3 d'alcool).

On prend 5 grammes d'alcaloïde mélangé et pulvérisé, on les mêle avec 50 grammes d'éther, on agite, on laisse reposer un jour; le liquide contient la *quinine* et l'*alcaloïde amorphe*, avec des traces de quinidine et de cinchonine. Le dépôt contient la *cinchonine*, la *cinchonidine* et la *quinidine*. On filtre et on lave le résidu avec encore un peu d'éther.

Le liquide est évaporé et on dissout le résidu dans 10 parties d'alcool fort, acidulé avec un vingtième d'acide sulfurique. On verse peu à peu une solution alcoolique d'iode aussi longtemps qu'il se forme un précipité d'iodosulfate de quinine, on réunit sur un filtre, on lave à l'alcool fort et on dessèche au bain-marie. Une partie d'iodosulfate contient 0,565 de quinine. S'il n'y a que des traces de quinine, il ne se forme pas de précipité ; il faut alors ajouter très-peu d'iode et laisser déposer jusqu'au lendemain.

Le liquide filtré est traité par une solution alcoolique d'acide sulfureux qui transforme l'iodosulfate en iodhydrate en décolorant la liqueur. On chauffe l'alcool au bain-marie et on précipite par un léger excès de carbonate de soude. Le précipité obtenu est l'*alcaloïde amorphe*, que l'auteur étudie en ce moment. Le dépôt insoluble dans l'éther est traité par 40 parties d'eau bouillante. On sature peu à peu par l'acide sulfurique étendu. On ajoute une solution de sel de Seignette, on agite et on laisse déposer un jour; le *tartrate de cinchonidine* cristallise. On jette sur un filtre, on lave avec un peu d'eau et on sèche à 100°. Une partie contient 0,804 de *cinchonidine*. Le liquide est mêlé avec l'iodure de potassium et agité. Il se précipite de l'iodhydrate de *quinidine*, qu'on réunit sur un filtre

et qu'on lave avec un peu d'eau froide. Une partie contient 0,718 de quinidine. (*J. d'Anvers.*)

Sur le chloralum. — Le chloralum a été, comme on le sait, vanté depuis quelque temps, en Angleterre, comme un puissant désinfectant.

Ce composé existe à l'état de solution et à l'état de poudre, dans le commerce anglais.

Voici sa composition d'après les analyses qui en ont été faites par MM. Fleck et Mueller :

Chloralum liquide.

	M. Fleck.	M. Mueller.
Eau	82,32	80,90
Chlorure d'aluminium	13,90	16,00
— de calcium	3,11	1,70
— de magnésium	0,00	
— de plomb	0,15	0,00
— de cuivre	0,10	0,00
— de fer	0,42	0,00
Sulfates alcalins	0,00	0,20
Acide chlorhydrique	0,00	1,20
	100,00	100,00

Chloralum solide.

	M. Fleck.	M. Mueller.
Eau	00,00	24,99
Chlorure d'aluminium	52,53	13,40
— d'arsenic	0,72	00,00
— de plomb	0,55	00,00
— de cuivre	0,37	00,00
— de fer	1,55	00,00
— de calcium	11,51	00,00
Sulfate de chaux	0,72	9,20
— de soude	0,00	14,10
Alumine	0,00	15,50
Silicate d'alumine	32,05	13,60
Silice	0,00	9,40
	100,00	100,00

On voit par ces résultats que le chloralum n'est même pas du chlorure d'aluminium ou une solution de ce sel. Il paraît qu'on obtient industriellement le chloralum en mélangeant du

sulfate d'alumine avec du chlorure de calcium. Le sulfate d'alumine et le chlorure de calcium qui sont employés à cet effet sont probablement des résidus d'autres fabrications, ce qui expliquerait la présence des minimes quantités de plomb, de cuivre, etc., que M. Fleck trouve dans un de ces chloralum.

En comparant le pouvoir désinfectant du chloralum à celui des autres composés qui sont employés dans le même but, on trouve :

Chlorure de chaux	100,0
Hydrate de chaux	86,6
Alun	80,4
Sulfate de fer	76,7
Chloralum	74,0
Chlorure de magnésium	57,1

Tout porte à croire que le chloralum agit à la fois par son acide en absorbant l'ammoniaque, et par sa base en se combinant aux matières organiques pour produire des laques insolubles. (*J. d'Anvers.*)

T. G.

SÉANCE DE LA SOCIÉTÉ DE PHARMACIE DE PARIS DU 1er AVRIL 1874.

Présidence de M. Regnauld.

La séance est ouverte à deux heures. Le procès-verbal de la dernière séance et lu et adopté.

La correspondance manuscrite comprend :

Une note de M. Stanis. Martin sur une variété de noix de galle provenant de l'Afrique septentrionale, dont il présente des échantillons à la Société. Il présente également plusieurs morceaux d'une écorce épaisse très-employée au Maroc, mais non dénommée, et qui lui a été remise par M. Dorvault avec prière de l'examiner.

Le président d'une société qui se forme en Angleterre pour organiser une sorte d'école pratique de pharmacie, adresse

une lettre au président de la Société de pharmacie de Paris pour l'inviter à lui envoyer les élèves qui voudraient aller en Angleterre apprendre, en même temps que la langue, la pratique de la pharmacie anglaise.

Une lettre adressée au président de la Société de pharmacie par M. le président de la commission d'organisation d'une exposition de l'industrie qui doit avoir lieu en 1875, pour l'inviter à prendre part aux travaux de cette commission.

M. Lebaigue dépose sur le bureau une lettre de M. Labiche, pharmacien à Louviers, avec une note sur l'emploi de la teinture de bois de campêche pour déterminer par la couleur qu'elle prend la nature des sels métalliques qui accompagnent le bicarbonate de chaux dans les eaux. (Renvoyé à une commission composée de MM. Lefort et Lebaigue.)

M. Adrian écrit à la Société pour lui dire que ses occupations ne lui permettent plus de continuer à faire partie de la commission du Codex international et la prier de désigner un membre pour le remplacer. Sur la proposition de M. Mayet, M. Guichard est désigné par la Société pour remplacer M. Adrian.

La correspondance imprimée comprend :

Deux numéros du Journal de pharmacie et de chimie;

Le Bulletin de la Société de pharmacie de Bruxelles ;

Le Journal de pharmacie américain ;

La Revue pharmaceutique de Buenos-Ayres. (Renvoyé à M. Léon Soubeiran);

Les comptes rendus de la Société de pharmacie de l'Aisne ;

Un mémoire de M. D. Collongues intitulé : le bioscope. (Renvoyé à M. Lefort);

Un mémoire du Dr Duhomme, présenté par M. Limousin, ayant pour titre : Des applications du compte-gouttes à l'analyse chimique et particulièrement au dosage pratique du glucose. A l'occasion de cette présentation, M. P. Vigier demande la parole pour dire que depuis longtemps il se sert avec avantage du compte-gouttes, au lieu de burette, pour chercher le degré hydrotimétrique d'une eau.

MM. Buignet et Regnauld font remarquer que le grand nombre de gouttes qu'il faut compter, si l'on veut avoir une ap-

proximation suffisante, constitue un inconvénient sérieux de ce procédé.

M. Daniel Hanbury adresse une note imprimée sur un camphre particulier venu de la Chine.

La Société de médecine et de chirurgie de Bordeaux envoie le programme des prix qu'elle se propose de décerner en 1874.

M. Cauvet adresse un mémoire ayant pour titre : Examen et analyse des vinaigres.

La correspondance imprimée comprend encore :

Une étude sur les Cinchonas, par M. L. Howard ;

M. Méhu présente, pour le prix des thèses, une étude sur les acides oxyphénilsulfureux et les oxyphénilsulfites, par M. Jondard.

La Société reçoit en outre :

Une étude chimique du camphre Ngai, par M. Plowemann;

Trois numéros de la Gazette médicale de Bordeaux;

Le Moniteur thérapeutique ;

La parole est à M. Petit pour la lecture d'un mémoire sur les substances antifermentescibles et sur la diastase (1).

A l'occasion de cette lecture, M. Lefort rappelle les expériences de Millon et Reiset sur les fermentations.

M. Stanis. Martin, qui s'est occupé en 1837 de l'étude du moût de raisin, présente quelques remarques sur certaines substances qui empêchent la fermentation.

M. Bussy pense qu'il faut considérer dans la fermentation le double phénomène de l'action chimique et du fait physiologique, c'est-à-dire de l'organisation d'un être organisé qui peut être plus ou moins actif suivant le milieu dans lequel il se trouve placé.

M. Poggiale est également d'avis qu'il faudrait examiner ces deux questions : la levûre est sans doute un corps complexe, difficile à étudier; il serait important cependant de savoir ce qu'elle devient sous l'influence des différents agents, tels que l'acétate de soude, les alcalis, les acides, etc., et de suivre la voie ouverte par MM. Béchamp et Schutzenberger.

M. Bourgoin présente à la Société de l'hydrure d'éthylène

---

(1) Nous publierons ce mémoire très-prochainement.

tétrabromé cristallisé en beaux prismes, qui peuvent acquérir plusieurs centimètres de longueur. Ces cristaux insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, très-solubles dans l'éther, fondent à 54°5 et entrent en ébullition à 206°, en se décomposant partiellement.

M. Planchon montre à la Société des échantillons de parties souterraines de *Rheum rhaponticum*, cultivés dans le jardin de l'École de pharmacie. Ce sont d'une part, des rhizomes munis de bourgeons, les uns encore très-petits, les autres en voie de développement ; d'autre part des racines adventives se détachant des rhizomes.

Les racines présentent la structure bien connue des *Rhapontics* ou des *Rhubarbes indigènes*, connues sous le nom de *Rhubarbes de France*, *d'Autriche*, etc.

Quant aux rhizomes, ils rappellent, au moins par l'aspect de leur surface latérale, les Rhubarbes maintenant assez répandues dans le commerce sous le nom de *Rhubarbes anglaises mondées*. Des lignes assez régulièrement parallèles entre elles, alternativement blanches et jaunâtres, strient ces surfaces latérales dans le sens de leur longueur. Un certain nombre d'échantillons présentent en outre sur la coupe transversale un certain nombre de taches étoilées, rappelant celles des Rhubarbes de Chine et qui sont tout à fait semblables à celles qu'on trouve dans la *Rhubarbe anglaise mondée*. Aussi ne paraît-il pas douteux que cette sorte commerciale ne soit en réalité de véritables rhizomes du *Rheum rhaponticum*.

M. Planchon montre en outre les rapports qui existent dans la végétation des diverses espèces de *Rheum*. Dans tous les cas il existe de grosses tiges complétement souterraines dans les *Rheum* qui donnent nos Rhubarbes indigènes, en partie souterraines et en grande partie aériennes dans le *Rheum officinale* étudié par M. Baillon. C'est dans ces tiges seules que se trouvent les taches étoilées. De ces rhizomes se détachent des racines adventives qui, aussi bien dans le *Rheum officinale* que dans les autres *Rheum*, ont une structure régulièrement rayonnée qui rappelle celle de nos Rhapontics.

M. Dubail rappelle qu'autrefois les caractères organoleptiques des racines de Rhubarbe étaient souvent invoqués pour

en connaître la qualité, et que celles qui croquaient le plus sous la dent passaient pour les meilleures.

La séance est levée à trois heures et demie.

REVUE MÉDICALE.

De la fermentation ammoniacale de l'urine. — L'attention s'est fixée sur ce sujet intéressant depuis le travail présenté à l'Académie des sciences, le 5 janvier dernier, par MM. Gosselin et Albert Robin sous ce titre : « *Recherches sur l'urine ammoniacale, ses dangers et les moyens de les prévenir.* » Le savant professeur de clinique ainsi que son jeune et déjà très-distingué collaborateur, convaincus tous deux par leurs propres expériences de la nocuité du carbonate d'ammoniaque, bien connue depuis Huxham, et témoins de la facilité avec laquelle l'urine devient quelquefois ammoniacale, ont signalé le danger de l'absorption par les plaies de cette urine altérée, et cherché à y porter remède par l'administration de l'acide benzoïque.

Dans le problème complexe qu'ils avaient soulevé, les auteurs, on le voit, étaient surtout préoccupés du point de vue pratique; mais le public des médecins et des savants n'a guère relevé que la partie théorique de la question. Une discussion quelquefois passionnée, toujours intéressante, s'est élevée à l'Académie de médecine sur les causes ou les conditions de la décomposition ammoniacale de l'urine et, quoique le débat ne soit pas encore près de se clore, nous avons cru opportun d'en résumer ici les traits principaux. Seulement, afin de faire mieux saisir par les lecteurs du *Journal de pharmacie et de chimie* la valeur des arguments invoqués de part et d'autre, je leur demande la permission d'établir quelques notions préalables sur les *urines alcalines*.

On doit distinguer une *alcalinité primitive* et une alcalinité secondaire que j'ai appelée *alcalescence*. Les urines sont alcalines d'emblée, au sortir des glomérules de Malpighi ou des *tubuli* du rein, dans plusieurs circonstances : d'abord chez la plupart des convalescents au début de la recouvrance, ainsi

que je l'ai démontré depuis longtemps; ensuite dans certaines conditions de santé encore mal définies dont j'ai rencontré plusieurs exemples et dans lesquelles les sujets présentent, avec une débilité souvent rebelle aux toniques et aux reconstituants, une légère teinte cyanique des muqueuses, une tendance catarrhale du côté des bronches, et quelques autres symptômes concomitants; enfin chez quelques malades atteints d'affections des centres nerveux.

Cette alcalinité primitive reconnaît, selon moi, deux conditions inverses, soit l'absence ou la pénurie des acides normaux de l'urine : urique, lactique ? et phosphorique; soit l'excès des bases : soude, chaux ? ammoniaque.

Les acides font défaut quand le mouvement de composition prédomine ou que la dénutrition s'arrête à la suite d'une perte de poids considérable essuyée par l'organisme sous l'influence d'une maladie fébrile, consomptive, telle qu'une péripneumonie ou une fièvre typhoïde. Il y a, au contraire, excès de bases : 1° lorsque le carbonate sodique du sang filtre à travers la glande uropoïétique, isolément ou bien concurremment avec la solution albumineuse du sérum sanguin, comme dans le *diabète albumineux* connu sous le nom de maladie de Bright; 2° lorsque du sang en nature ou un exsudat plastique se mêle avec l'urine; 3° dans les cas d'ingestion de préparations alcalines et notamment d'eaux minérales bicarbonatées sodiques, telles que celles de Vichy; 4° enfin, très-exceptionnellement quand la faible proportion d'ammoniaque qui existe normalement dans la sécrétion rénale subit un accroissement extraordinaire, comme cela peut se voir dans ce qu'on nomme l'urémie, ou dans l'infection putride et les maladies septicémiques (1).

L'*alcalescence* de l'urine, c'est-à-dire l'*alcalinité acquise* ultérieurement par l'urine, sécrétée acide, se rencontre dans deux cas différents. Tantôt la transformation n'a lieu que dans le vase, plus ou moins longtemps après l'émission; tantôt l'urine est ammoniacale au moment de la miction, parce que la

(1) La dernière partie de cet article a fait l'objet d'une communication à l'Académie des sciences (séance du 13 avril 1874).

décomposition s'est effectuée dans le réservoir urinaire. Plusieurs parties de ce phénomène nous sont bien connues maintenant : c'est, d'une part, l'origine de l'ammoniaque et, d'autre part, la réaction chimique qui lui donne naissance. On sait que l'urée $C^2H^4Az^2O^2$ en fixant deux molécules d'eau 2HO se transforme en carbonate d'ammoniaque $2CO^2AzH^3$; mais sous quelle influence se font ces échanges moléculaires et quel en est le premier moteur ? Voilà ce qui paraît encore douteux ou du moins imparfaitement déterminé.

Pour ceux qui font de la transformation de l'urée en carbonate d'ammoniaque une véritable fermentation et qui exigent toujours la présence d'un organite végétal ou animal pour expliquer les métamorphoses des substances fermentescibles, pour ceux-là l'intervention d'un ferment organisé, dans la décomposition ammoniacale de l'urine, est absolument indispensable

Ce ferment existe, à n'en pas douter, dans un grand nombre d'urines ammoniacales. Il tapisse les urinoirs malpropres d'une couche gris jaunâtre dont le pouvoir catalytique, suivant mes observations souvent renouvelées, n'est pas inférieur à celui du *Mycoderma aceti* dans la célèbre expérience de M. Pasteur. A peine l'urine normale, acide, a-t-elle séjourné quelques instants dans un réservoir chargé de ce ferment spécial que déjà elle a subi un commencement de décomposition ammoniacale.

Mais l'incrustation des urinoirs est constituée par diverses substances minérales et organiques au milieu desquelles se rencontrent plusieurs organismes élémentaires qui pourraient être accusés, au même titre, de produire la métamorphose de l'urée. Heureusement les observations si bien faites de M. Van Tieghem semblent devoir dissiper tous nos doutes ; car, d'après ce savant, l'agent spécial de la fermentation ammoniacale de l'urée ne serait autre que ce qu'il nomme provisoirement la *petite torulacée* de 10 à 15 millièmes de millimètre.

M. Pasteur, s'emparant de ce fait, n'hésite pas à déclarer que la fermentation ammoniacale de l'urée, même au sein de l'organisme vivant, ne saurait s'effectuer sans l'intervention de cet être microscopique dont il faut nécessairement, selon lui, admettre la pénétration préalable dans la vessie, toutes les fois

que l'urine est rendue ammoniacale. Le ferment, ajoute M. Pasteur, est d'ailleurs facilement introduit par les bougies et les sondes avec les autres poussières atmosphériques. Malgré sa grande et légitime autorité, l'illustre académicien n'a pu faire accepter sans conteste une proposition formulée en termes si absolus. Les cliniciens produisent, à l'encontre de cette doctrine exclusive, trois sortes d'objections. En premier lieu, le cathétérisme n'est pas toujours suivi de la décomposition ammoniacale de l'urine.

Ensuite, les urines sont parfois rendues ammoniacales avant toute introduction d'instruments destinés à vider la vessie. Enfin, la fermentation putride, très-analogue à la fermentation ammoniacale de l'urée, se montre là où certainement un ferment quelconque n'a jamais pénétré.

La première objection n'a pas grande valeur, attendu qu'un phénomène quelconque ne se produit pas nécessairement par cela seul qu'on se place dans des conditions favorables pour l'obtenir, ni même parce qu'on croit en avoir réuni les principaux facteurs. Il se peut que les spores du ferment spécial n'aient pas été introduites par la sonde; il se peut aussi qu'ayant été introduites, elles aient rencontré des circonstances contraires à la réalisation de leurs effets.

D'un autre côté, les faits relatifs à la fermentation putride mis en avant par M. Colin, ou bien n'ont pas la signification qui leur est attribuée, ou bien manquent de la précision rigoureuse exigée pour une démonstration scientifique. L'habile expérimentateur croit trouver une preuve en faveur de la spontanéité de la fermentation putride dans ce qui se passe du côté du cerveau, organe protégé contre l'invasion des germes atmosphériques par une épaisse boîte osseuse, et qui, dit-il, n'en subit pas moins la putréfaction comme tous les autres. Malheureusement pour la thèse défendue par M. Colin, la prétendue putréfaction de l'encéphale à laquelle il fait allusion n'est, comme nous l'avons établi séance tenante, M. Chauffard et moi, qu'une perte de cohésion, un ramollissement consécutif à la nécrose du tissu cérébral, c'est-à-dire un changement d'état physique, exempt de ces altérations chimiques qui font rentrer graduellement les principes animaux ou végé-

taux dans le domaine des substances minérales. En même temps nous avons fait remarquer que sur le cadavre ouvert par le scalpel, rien ne s'oppose à l'entrée dans les artères béantes et vides des corpuscules atmosphériques et de l'air qui les tient en suspension, ni à leur translation, ou mieux à leur marche envahissante par le fait de leur multiplication. La putréfaction des parties du pied enveloppées par le sabot chez le cheval n'est guère plus difficile à comprendre, et cette remarque, pas plus que la précédente, ne saurait, pour le moment du moins, embarrasser les partisans de la doctrine panspermiste.

Il en est autrement à l'égard des exemples cités par MM. Blot et Verneuil et auxquels j'aurais pu joindre ceux où il m'a été donné aussi d'observer l'alcalescence, c'est-à-dire la transformation ammoniacale de l'urine, au moment du premier cathétérisme et par conséquent avant toute intervention du ferment extérieur. Cependant tous les faits de ce genre n'ont pas à beaucoup près la même valeur à mes yeux et quelques-uns me semblent pouvoir assez bien s'expliquer au moyen de la doctrine de M. Pasteur : ce sont ceux dans lesquels les malades ont eu des émissions involontaires d'urine, ont uriné, comme on dit, par regorgement. Dans ce cas je conçois la pénétration du ferment spécial, comme s'effectuant de proche en proche, depuis la fosse naviculaire jusqu'au col vésical et de là dans l'intérieur du réservoir urinaire, à travers la colonne d'urine, plus ou moins fragmentée, contenue dans la longueur du canal de l'urètre.

Mais il y a des cas où la vessie n'a pas laissé échapper d'urine, la distension mécanique de son sphincter n'ayant pas été poussée assez loin, et où par conséquent mon explication n'est pas facilement admissible. En pareille circonstance la présence du ferment étranger est bien peu vraisemblable, et nous sommes conduit à chercher dans une réunion d'autres conditions causales la raison de la métamorphose de l'urée en carbonate d'ammoniaque.

Sans doute, ainsi que l'a fait remarquer M. Dumas, la décomposition de l'urée n'est pas nécessairement et toujours un phénomène de fermentation puisque cette décomposition peut s'effectuer sous l'influence d'une haute température; seu-

lement, des actions chimiques ou physiques violentes ne se réalisent pas dans l'économie animale, et cette considération nous ramène aussitôt sur le terrain des opérations catalytiques.

M. Bouillaud a fait une remarque judicieuse, c'est que l'alcalescence spontanée de l'urine se produit de préférence chez les sujets atteints de maladies générales graves, dans lesquelles la sécrétion rénale est riche en urée ou bien présente des conditions d'une putréfaction commençante. Je regarde, en effet, comme vraisemblable que la densité de la solution du principe fermentescible est favorable à la production du phénomène chimique ou organico-chimique d'où résulte sa transformation; et, d'autre part, je suis conduit à me demander si la présence d'une proportion exagérée de carbonate d'ammoniaque, provenant du sang lui-même, ne rendrait pas imminent ou même ne suffirait pas à déterminer l'ébranlement moléculaire qui aboutit à la transformation de l'urée en carbonate d'ammoniaque. Dans ma pensée le carbonate d'ammoniaque préformé jouerait un rôle analogue à celui d'une parcelle d'acide tartrique droit qui, projetée dans une solution mixte d'acide tartrique dextrogyre et d'acide lévogyre, détermine la cristallisation de son semblable à l'exclusion de celui qui dévie la lumière dans un sens différent. Cependant une autre explication s'est depuis longtemps offerte à mon esprit et mérite, je crois, d'être prise en sérieuse considération.

Mon savant ami M. Verneuil a dit (Académie de médecine, 20 janvier 1874) : « J'affirme aussi que ces urines (ammoniacales), examinées au microscope, ne sont pas normales et qu'elles contiennent toujours de nombreux leucocytes, qui *peut-être* jouent *quelque* rôle dans la production de l'alcalinité. » A mon tour, je viens définir ce rôle sur lequel mon opinion est fixée depuis 1848, époque à laquelle j'ai exposé devant la Société de biologie, alors naissante et dépourvue de moyens de publicité, mes vues physiologiques sur les éléments figurés du pus et sur ceux des tumeurs malignes ou autres. Dès ce moment, j'ai établi l'identité originelle des cellules du tubercule et du cancer avec les éléments histologiques normaux. J'ai en même temps déclaré que les globules de pus sont en majeure partie des jeunes cellules d'épithélium, ou néocytes, séparées prématuré-

ment de la surface muqueuse ou de la membrane pyogénique en voie de formation, mais continuant pendant quelque temps à vivre aux dépens du milieu liquide où elles sont tombées.

Or, la vie obscure de ces organes élémentaires se résume dans la nutrition, et la nutrition suppose des échanges moléculaires. Je fus amené de la sorte à concevoir la probabilité d'une série de modifications qui seraient engendrées par les *néocytes* du pus dans les liquides au sein desquels s'achève leur courte existence.

L'*acescence* si prompte des matières alimentaires ainsi que la destruction partielle des substances médicamenteuses, dans un estomac rempli de saburres, peut être attribuée à la présence des spores et autres germes apportés du dehors. J'ai cependant lieu de penser que les nombreuses cellules épithéliales prennent une part importante à la production de ces phénomènes. Il en est d'autres où l'intervention des éléments microscopiques normaux semble peu contestable.

Ainsi la transformation sur place, pendant son séjour dans les cavités bronchiques, d'un mucus opalin et visqueux en un muco-pus opaque et diffluent, s'explique naturellement, dans mon hypothèse, par la consommation de la matière protéique amorphe absorbée et assimilée par les néocytes qui ont pris des contours plus nets et se sont chargés de fines granulations graisseuses. Les mêmes échanges nutritifs rendent compte, à mon avis, de la métamorphose de l'urée en carbonate d'ammoniaque au contact des globules du pus vésical.

S'il m'était permis de conclure avant d'avoir soumis ces idées à une vérification expérimentale en règle, je dirais :

1° De même que le ferment spécial, venu de l'extérieur, les néocytes du pus transforment l'urée en carbonate d'ammoniaque.

2° Seulement la métamorphose s'effectue lentement parce que le pouvoir catalytique de ces organes rudimentaires est très-inféreur à celui d'une espèce créée dont la nutrition est plus active et qui peut se reproduire et multiplier indéfiniment.

Et j'ajouterais en guise de *corollaires* :

La manière d'agir des éléments histologiques embryonnaires,

sur les milieux liquides où ils nagent librement, n'est pas différente au fond de celle qu'ils affectent à l'égard du suc nutritif lorsqu'ils sont adultes et fixés dans les tissus dont ils font partie intégrante.

La nutrition et la fermentation procèdent exactement de même et sont des phénomènes entièrement assimilables. Dans les deux cas nous voyons des organites ou des organes se réparer et proliférer aux dépens d'un liquide nutritif, puisé dans l'organisme dont ils sont les éléments, ou bien dans le monde extérieur, et rejeter des produits qui tantôt s'appellent matière glycogène, graisse hépatique ou sécrétion, et tantôt alcool, acide acétique ou carbonate d'ammoniaque.

La sécrétion n'est donc pas un travail étranger à la nutrition ; c'est seulement un cas particulier du grand phénomène de l'assimilation et de la désassimilation, dans lequel la matière inutile à l'entretien des cellules qui sont placées aux confins de l'organisme est aussitôt expulsée par les émonctoires.

La vie cellulaire est purement égoïste, si l'on peut ainsi parler. Les éléments histologiques se nourrissent ; ils empruntent pour assimiler et rejettent le superflu, comme font les microphytes et les microzoaires ; ni plus, ni moins.

Sans doute ces échanges moléculaires, effectués par les éléments des tissus, profitent à l'organisme tout entier en vertu des rapports harmoniques d'où résulte l'unité individuelle ; mais si notre esprit, justement préoccupé de la finalité des phénomènes, conçoit des *fonctions*, les organes sécréteurs ne manifestent en réalité que des *actions* trophiques. GUBLER.

HYGIÈNE PUBLIQUE.

Rapport fait au Conseil de salubrité de la Seine sur la conservation de la viande par le froid ; par M. POGGIALE (1).

Monsieur le Préfet,

Vous m'avez chargé d'examiner le procédé proposé par M. Tellier pour la conservation de la viande par le froid, et

(1) Présenté à l'Académie de médecine.

de suivre les expériences qui se font actuellement à l'usine frigorifique d'Auteuil. J'ai l'honneur de vous rendre compte des observations que j'ai recueillies et de vous faire connaître en même temps mon avis sur cette importante question.

Depuis 1850, j'ai eu fréquemment l'occasion d'étudier pour l'administration de la guerre, les divers procédés appliqués à la conservation des viandes, tels que la salaison, la dessiccation, l'emploi de l'acide sulfureux, de l'acide phénique et de la créosote, l'enrobage à l'aide de la gélatine, du sucre ou de la glycérine, le vide, les atmosphères artificielles, l'acide chlorhydrique et le bisulfite de soude, l'extrait de viande, la cuisson en vases clos, etc. Aucun de ces moyens, excepté la méthode d'Appert, n'a donné la solution du problème. La salaison, employée de temps immémorial, fournit sans doute à l'alimentation des quantités considérables de produits, mais elle modifie les viandes dans leur composition chimique, les rend plus dures, d'une digestion souvent difficile et impropres à la nourriture ordinaire de l'homme. La dessiccation, qui est pratiquée sur une grande échelle dans les contrées méridionales et notamment dans l'Amérique du Sud, fournit également une substance alimentaire qui est utilisée par les voyageurs dans l'intérieur du continent américain, mais qui est coriace, peu agréable, et qui ne serait pas acceptée en France. L'extrait de viande, précieux pour la préparation des potages, pour les armées et surtout pour les malades, n'est pas destiné à remplacer la viande. Je ferai observer enfin que la viande conservée par le procédé d'Appert, une des plus belles conquêtes de la science moderne, présente cependant l'inconvénient de fatiguer les personnes qui sont obligées d'en faire un long usage.

Il résulte de ces considérations qu'un procédé qui permettrait de conserver la viande fraîche pendant un temps suffisamment prolongé, sans addition de substances étrangères, serait un véritable bienfait pour les populations pauvres. M. Tellier croit l'avoir trouvé. Mon but, dit-il, est de faire arriver et de livrer au prix de 40 centimes le kilogramme, dans nos centres populeux, les masses de viande qui se perdent en diverses contrées. Pour obtenir ce résultat, il suffit de maintenir à 0° ou à — 1° la température du magasin où est

déposée la viande. Dans une note adressée à l'Académie des sciences, M. Tellier assure que, dans ces conditions, il a conservé pendant six semaines du bœuf, du mouton et du gibier. Pour produire le froid, il n'emploie pas la glace, qui donne de l'humidité et qui n'abaisse pas suffisamment ni régulièrement la température de la viande. Il préfère un courant d'air froid ou plutôt des courants liquides à — 8° ou — 10°, qui congèlent l'humidité de l'atmosphère, la dessèchent et en abaissent la température. L'opération consiste donc à établir des magasins frigorifiques dont la température soit de 0° à — 1°.

Le procédé employé à l'usine frigorifique d'Auteuil repose sur l'évaporation et la condensation de l'éther méthylique. Cet éther est, comme on sait, gazeux à la température ordinaire, mais il se liquéfie à la température de — 30° et distille à — 21° ; à l'état liquide, sa densité est de 0,7117, d'après les expériences de M. Tellier. Les tensions de sa vapeur, déterminées à diverses températures, sont de 0,75 à — 30°, 2,50 à 0°, et 6,30 à + 30°. A + 41°, la pression est égale à 7 atmosphères 6/10. M. Tellier le fabrique en grand dans son usine.

Les appareils établis à Auteuil se composent d'un frigorifère dans lequel a lieu l'évaporation de l'éther méthylique qui produit le froid, d'un condenseur refroidi par un courant d'eau ordinaire et d'une pompe de compression. Les vapeurs d'éther qui s'échappent du frigorifère à une tension d'environ 1 atmosphère 1/2 et à la température de — 21°, sont comprimées dans le condenseur à 6, 7 et 8 atmosphères. La vapeur se liquéfie ainsi et le liquide formé revient dans le frigorifère sans avoir éprouvé aucune perte sensible. Le passage de l'état liquide à l'état de vapeur et la condensation des vapeurs se renouvellent sans cesse et c'est cette circulation continue qui produit le froid

Pour utiliser l'action frigorifique de l'éther méthylique, M. Tellier a adopté les dispositions suivantes : le frigorifère est disposé comme une chaudière tubulaire; il est formé d'une capacité absolument étanche, traversée par un grand nombre de tubes. L'éther est versé dans cette capacité et remplit le rôle de l'eau dans un générateur ordinaire. Le courant liquide que l'on veut refroidir passe dans les tubes, comme l'air brûlé

dans un générateur, et abandonne sa chaleur aux vapeurs d'éther méthylique.

Un vaste réservoir contenant une solution de chlorure de calcium fournit dans toutes les directions le froid suivant les besoins. A cet effet, des pompes chassent cette solution, d'abord à travers les tubes du frigorifère, puis dans les diverses installations où l'action frigorifique est nécessaire; le liquide revient ensuite dans le frigorifère, où il se refroidit de nouveau; la circulation est donc continue, comme celle de l'éther.

Le froid reçoit diverses applications dans l'usine d'Auteuil, mais nous n'examinerons dans ce rapport que ce qui concerne la conservation de la viande. M. Tellier a fait construire pour ses essais, avec du coke en poudre, une chambre à parois isolantes, de manière à soustraire la température intérieure à l'influence de l'air extérieur. On a disposé dans cette chambre un conduit en bois dans lequel on a placé quatre bassins en tôle superposés. Le courant de solution froide de chlorure de calcium circule dans ces bassins et revient ensuite au frigorifère. Pour que l'action frigorifique soit uniforme dans toutes les parties de la chambre, on y a établi un ventilateur qui prend l'air, à l'une de ses extrémités, le fait passer dans le conduit contenant les bassins froids et le force à sortir par le côté opposé de cette même chambre. L'air est donc constamment renouvelé, bien que ce soit toujours le même air.

La chambre étant ainsi refroidie entre 0° et —1°, la vapeur d'eau, les poussières et les germes contenus dans l'air, se déposent sous forme de givre. On a complété ces conditions de succès, en introduisant du chlorure de calcium solide dans la conduite d'air. La conservation des viandes se trouve ainsi assurée pour un temps presque indéfini. On sait, en effet, que la fermentation des matières organiques, très-active à + 25 ou + 30°, est arrêtée à 0°, et que le développement des germes ne peut avoir lieu à cette dernière température. Ainsi le *Mycoderma cerivisiæ* est inerte à 0°, végète de 7 à 8° et se développe avec une grande activité de 20 à 25°. D'un autre côté, les germes ne trouvent pas dans la chambre frigorifique l'humidité dont ils ont besoin, puisqu'elle se condense sous forme de glace. En un mot, les agents fermentescibles ne peuvent

exercer, dans ces conditions, aucune action sur la viande.

M Tellier a fait de nombreuses expériences pour démontrer l'efficacité de son procédé; j'ai trouvé dans la chambre frigorifique établie dans l'usine d'Auteuil diverses pièces de viandes, des moutons, des lièvres, des perdreaux, des faisans, etc., parfaitement conservés. J'ai constaté, en outre, que deux perdreaux, pesant 804 grammes, qui avaient été déposés dans cette chambre le 1er février dernier, et qui en ont été retirés le 5 mars, étaient dans un très-bon état de conservation; on les a trouvés savoureux. A la sortie de la chambre, le poids de ces deux perdreaux n'était plus que de 786 grammes. Le perdreau que je mets sous les yeux du Conseil a été conservé pendant cinquante-cinq jours.

J'ai reconnu également qu'un demi-mouton maintenu à 0° pendant trente-sept jours présentait les caractères de la viande fraîche; on l'a rôti, et plusieurs personnes qui en ont mangé ont déclaré qu'il était excellent. Le poids, qui était de 8k,800, s'est abaissé à 7k,550. La perte en poids due à la dessiccation, a donc été d'environ 12 p. 100 en trente sept jours.

L'épaule de ce même mouton était de bonne qualité après cinquante-neuf jours de conservation. Dans une réunion de membres de l'Académie des sciences à laquelle assistaient MM. Chasles, Fremy, de Quatrefages, Jamin, Becquerel fils, Larrey, Bouley, Cahours Decaisne et Phillips, on a goûté et trouvé bonne de la viande de mouton conservée depuis six semaines. M. Bussy en a été également satisfait.

Il résulte des expériences faites à l'usine frigorifique d'Auteuil (MM. Boulay et Péligot, commissaires de l'Académie des sciences, les ont suivies comme moi), que les viandes se conservent parfaitement par le froid.

Il s'agit maintenant d'appliquer ce procédé en grand et de transporter en France des quantités considérables de viande fraîche. M. Tellier espère pouvoir créer un grand établissement au centre des régions riches en bestiaux, sur les rives de l'Uruguay, où l'eau a assez de profondeur pour qu'on ne soit pas obligé de trop éloigner les navires du rivage.

Il a fait connaître dans un ouvrage spécial l'installation du magasin frigorifique et il a exposé ses projets sur la réception

des animaux, leur distribution quotidienne, leur abatage, le refroidissement, l'expédition des viandes, l'embarquement sur chaque boucherie-flottante de 500,000 kil. de viande refroidie par voyage, les stalles de chargement, la surveillance de l'action frigorifique, etc. Les traversées seraient, en moyenne, de vingt-cinq à trente jours entre Montevideo et Paris par Rouen. Le port d'arrivée serait situé à Auteuil. On y établirait un quai de débarquement et un magasin de vente, constamment maintenu entre 0° et —1°, comme le magasin de viande au départ et les magasins des boucheries-flottantes. Ce projet est sans doute réalisable, mais il présente des difficultés pratiques sérieuses que le conseil n'a pas à examiner.

En résumé, les expériences de M. Tellier offrent un grand intérêt au point de vue de l'hygiène publique et méritent d'être encouragées.

Anciens et nouveaux réactifs du phénol; par M. le professeur POLLACCI (1).

M. Pollacci a étudié comparativement les divers réactifs employés pour reconnaître la présence du phénol.

On a proposé de plonger des morceaux de bois de sapin, d'abord dans une solution aqueuse de phénol, puis dans l'acide chlorhydrique; si l'on expose ensuite le bois aux rayons du soleil, il se colore en bleu. Mais MM. Wagner et Pollacci ont reconnu que l'acide chlorhydrique seul produit à peu près les mêmes effets.

On a recommandé aussi, dans la recherche du phénol, l'emploi du perchlorure de fer, qui se colore en violet se rapprochant un peu de la couleur bleue. Ce réactif doit être étendu d'eau et neutre autant que possible. Cette réaction est sensible au 1/2000, mais elle ne permet pas de se prononcer sur la présence du phénol, parce que d'autres produits, tels que l'acide tannique, les composés salicyliques et d'autres substances donnent, avec les sels ferriques, une coloration violette tirant sur le bleu ou le vert.

(1) *Gazetta chimica italiana.*

L'action successive de l'ammoniaque et d'une petite quantité de solution d'hypochlorite de chaux sur le phénol produit une coloration bleue. Cette réaction dérive de l'aniline qui se forme sous l'influence de l'ammoniaque, et qui, réagissant à son tour sur l'hypochlorite, donne naissance à de l'azulmine colorée en bleu. Il faut donc, dans les recherches analytiques, se préoccuper de la présence de l'aniline dans les matières à examiner. M. Pollacci conseille d'ajouter au liquide soumis à l'analyse environ un quart de son volume d'ammoniaque, puis quelques gouttes de solution d'hypochlorite de chaux; il chauffe ensuite à une douce température. La sensibilité de ce réactif n'est pas inférieure à 1/3000. Il convient de faire remarquer cependant que d'autres substances, comme l'acide crésilique et l'acide thymique, se colorent aussi plus ou moins en bleu dans ces conditions.

Lorsqu'on fait agir à chaud l'acide nitrique sur le phénol, celui-ci se transforme, comme on sait, en acide picrique ou phénol trinitré, qui communique au liquide, comme aussi à la laine et à la soie, une très-belle couleur jaune. C'est un très-bon caractère qui peut être utilement employé dans la recherche du phénol. Une solution contenant 1/6000 de phénol se colore nettement en jaune par l'action de l'acide nitrique, et le liquide, convenablement concentré, peut facilement teindre la laine et la soie. Mais l'acide nitrique n'est pas non plus un réactif absolument spécifique, puisque d'autres substances, telles que la salicine, l'aldhéide salicylique, la saligénine, l'indigo, la peau, les poils, les ongles, la soie, la laine, la coumarine, l'aloès, donnent avec cet acide du phénol trinitré.

Si l'on introduit de l'acide sulfurique dans un tube à essai, et si l'on fait couler doucement sur l'acide le liquide à analyser, de manière à ne pas les mêler, on remarque après quelques instants, au point de contact des deux liquides, trois teintes, puis la liqueur aqueuse se colore peu à peu en rouge. Si l'on y ajoute un alcali, la couleur rouge passe au jaune. Cette réaction est sensible au 1/2000 et caractérise le phénol mieux que les réactifs précédents.

Une autre méthode analytique très-sensible et qui inspire à M. Pollacci une plus grande confiance, consiste à oxyder le

phénol. Pour cela, on introduit dans une petite capsule un peu d'acide sulfurique très-concentré, puis une très-faible quantité de bichromate de potasse, en ayant le soin de bien agiter le mélange; on y ajoute ensuite une goutte du liquide à analyser qui produit une coloration brune s'il renferme 1/3000 de phénol.

Une goutte de phénol déposée dans le mélange précédent produit une matière brune relativement abondante. Une plus grande quantité donnerait lieu à une réaction chimique violente. Il importe donc de pouvoir opérer sur le phénol même; l'évaporation à une douce chaleur des liqueurs aqueuses qui contiennent ce corps suffit pour en obtenir quelques gouttes; en traitant par l'éther les matières qui renferment le phénol, filtrant et évaporant la liqueur éthérée, on peut le séparer également. Si l'éther avait dissous en même temps de la chlorophylle et des matières grasses, il faudrait reprendre le résidu par l'eau, filtrer et évaporer doucement afin de séparer le phénol.

M. Landolt a proposé, comme réactif du phénol, l'eau bromée qui produit un précipité d'un blanc jaunâtre, formé d'acide phénique tribromé; suivant ce chimiste, la sensibilité de ce réactif serait de 1/43700, et, d'après MM. Pollacci et Locatelli, de 1/15500. Ces chimistes ont observé cependant qu'un grand nombre de substances organiques, telles que les homologues de l'acide phénique, la quinine, l'aniline, la toluidine, la cinchonine, la strychnine, la narcotine et la morphine, donnent lieu à des précipités semblables. Le phénol tribromé se distingue toutefois des autres précipités par les caractères suivants : il a une odeur spéciale qui rappelle celle de l'hydrure de salicyle, il est insoluble dans les acides, soluble dans les alcalis, l'éther et l'alcool absolu. Chauffé sur une lame de platine, il se volatilise sans laisser de résidu; traité par un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique, il produit une coloration brune, comme on l'a dit précédemment. Il aurait la propriété singulière d'empêcher l'action de l'acide sulfurique sur le zinc. Cependant si l'on touche ce métal avec un fil de platine, la réaction recommence à l'instant. Cette expérience, dit M. Pollacci, ne présente aucune difficulté; elle réussit beaucoup mieux à chaud qu'à froid.

P.

Recherches sur le chlorure de chaux; par M. C. Gœpner (1). — La plupart des chimistes regardent le chlorure de chaux comme un mélange par équivalent de chlorure de calcium et d'hypochlorite formés simultanément par l'action du chlore sur la chaux. Le dégagement de chlore sous l'influence des acides minéraux est attribué à l'action réciproque des acides chlorhydrique et hypochloreux mis en liberté. Cette manière de voir est combattue par les recherches de l'auteur qui montrent que le chlorure de chaux $CaOCl^2$ se forme par fixation directe du chlore sur la chaux, et qu'il ne renferme pas de chlorure de calcium tout formé. S'il s'en produit dans la préparation, cela tient à des circonstances différentes de celles qui donnent naissance au chlorure décolorant.

Le chlore est sans action sur le carbonate de calcium parfaitement sec; en présence d'un peu d'humidité, il se forme du gaz carbonique et de l'anhydride hypochloreux, d'après l'équation

$$CO^3Ca + 4Cl = CaCl^2 + Cl^2O + CO^2.$$

La chaux pure se comporte différemment, et il ne se forme que fort peu de chlorure de calcium; celui qui se produit doit être attribué à la présence d'un peu de carbonate dans la chaux ou d'un peu d'acide carbonique dans le chlore. Une autre cause de production du chlorure de calcium est l'entraînement d'acide chlorhydrique par le chlore. La présence du chlorure de calcium est donc purement accidentelle et le pouvoir décolorant du chlorure de chaux n'est pas dû à l'acide hypochloreux. Les observateurs qui ont trouvé cet acide dans la distillation du chlorure de chaux avec un acide étendu ont fait erreur; en effet, l'auteur n'a jamais trouvé que du chlore libre dans le liquide distillé. Le chlore, en solution aqueuse, se distingue de l'acide hypochloreux en ce qu'il donne du chlorure mercureux lorsqu'on l'agite avec du mercure, tandis que l'acide hypochloreux donne un oxychlorure de mercure cris-

(1) *Dingler's Polyt. Journal*, t. CCIX p. 204. *Bulletin de la Société chimique.*

tallin et brun, insoluble dans l'eau, en même temps qu'un peu de bichlorure.

L'acide carbonique en agissant sur le chlorure de chaux met également du chlore en liberté, mais point d'acide hypochloreux, si ce n'est par une action prolongée.

Lorsqu'on traite la solution du chlorure par un courant de CO^2 jusqu'à redissolution du précipité de carbonate de calcium et qu'on chauffe pour séparer de nouveau ce dernier, on peut trouver un peu d'acide hypochloreux dans la solution. La production de cet acide est due à l'action du chlore sur le carbonate précipité, d'après la réaction citée plus haut.

L'action des acides est donc simplement exprimée par les équations

$$CaOCl^2 + SO^4H^2 = SO^4Ca + Cl^2 + H^2O.$$
$$CaOCl^2 + CO^2 = CO^3Ca + Cl^2, \text{etc.}$$

L'odeur que répand le chlorure de chaux à l'air n'est pourtant pas celle du chlore libre; l'auteur attribue ce fait à la grande dilution du chlore dans l'air, dilution qui a pour effet non-seulement d'affaiblir l'odeur, mais de la modifier. Si l'on verse quelques gouttes d'eau de chlore dans un flacon spacieux, rempli d'air, on perçoit en effet, au bout d'un certain temps, la même odeur que celle que répand le chlorure de chaux.

Le chlore sec est sans action sur la chaux anhydre; la présence de l'eau est donc indispensable pour la production du chlorure de chaux; dans la pratique, on recommande d'éteindre la chaux avec une quantité d'eau telle que la chaux éteinte retienne environ 8 p. 100 d'eau non combinée. Cette quantité est insuffisante; néanmoins on ne peut l'augmenter sans tomber dans d'autres inconvénients. Mais on peut y remédier facilement par l'emploi du chlore saturé de vapeur d'eau. Un chlorure commercial à 38 p. 100 de chlore a pu absorber encore 2,2 p. 100 de chlore en le traitant par du chlore qu'on avait fait barboter dans de l'eau chaude.

En traitant de la chaux par du chlore, dirigé d'abord dans de l'eau à 60-70°, on a obtenu un chlorure de chaux renfermant 42,84 p. 100 de chlore, chiffre encore très-éloigné de celui qu'exige la formule $CaOCl^2$ et qui est 55,9.

MM. Richters et Juncker ont publié de nouvelles recherches sur le chlorure de chaux. Ils ont constaté que lorsqu'il est additionné de 10 p. 100 d'eau, il donne un mélange de *chlore et d'acide hypochloreux*, par un courant d'acide carbonique. MM. Odling et Schorlemmer admettent pour le chlorure de chaux la formule $Ca\begin{cases}Cl\\ ClO\end{cases}$. Le travail de MM. Richters et Juncker semble confirmer cette formule.

VARIÉTÉS.

Nouvelle falsification de l'angusture. — M. Maisch a eu occasion d'observer récemment une écorce qui avait été livrée pour de l'écorce d'angusture, mais qui différait sensiblement de l'écorce d'angusture vraie et de la fausse angusture due, comme on sait, au *Strychnos vomica*. Cette écorce, dont l'origine botanique n'est pas encore déterminée, se présente sous forme de morceaux légèrement incurvés, longs d'environ 6 à 7 pouces, d'un huitième de pouce en diamètre, à enveloppe intérieure grisâtre, avec des places dénudées et orangées et à surface interne brunâtre, ce qui les fait ressembler au premier aspect à la fausse angusture, mais leur structure fibreuse les en distingue. Cette écorce consiste surtout dans les couches internes corticales, le suber ayant été enlevé en grande partie; celles-ci laissent voir de nombreuses verrues plus ou moins confluentes de façon à former des pustules saillantes, mais formant des crêtes longitudinales courtes et très-irrégulières. Le suber est très-mou, comme farineux, brun clair à l'extérieur et rouge orangé foncé en dedans : comme la couche externe s'enlève aisément, on aperçoit facilement la coloration rouge orangé, dont la teinte est toujours plus foncée que celle du *Strychnos*. La couche interne corticale est formée d'un parenchyme grossier dans lequel on trouve des fibres claires et disposées en rayons. La surface externe de l'écorce est brun noirâtre et striée grossièrement par les faisceaux fibreux;

elle offre sur quelques points des restes de bois coloré en vert cuivreux. Cette nouvelle fausse angusture a une cassure courte, mais distinctement fibreuse; sa saveur est purement amère.

(*Amer. J. of Pharm.*, 4e série, t. IV, p. 50, 1874.)

Acide picrique pris pour de la santonine. — M. Maisch a été chargé d'examiner un produit cristallin jaune très-amer, qui avait été étiqueté *Santonine* et qui a été reconnu être de l'acide picrique. (*Amer. Journ. Pharm.*, 4e série, t. IV, p. 52, 1874.)

Sur un camphre particulier de Chine. — Les Chinois connaissent le camphre du Japon et de Formose, fourni par le *Cinnamomum Camphora*, F. Nees et Eberm., mais ils attachent une plus haute valeur au camphre du *Dryobalanops aromatica*, Gærtn. Ils possèdent encore une troisième espèce de camphre qu'ils nomment *Ngai*, et qu'on a cru être produit par un *Artemisia*, et qui jusqu'a présent avait été inconnu en Europe. M. D. Hanbury en ayant reçu des échantillons du consul anglais à Canton, a constaté que le camphre Ngai est fourni, non par un *Artemisia*, mais par une autre Composée le *Blumea balsamifera* D C. Ce camphre fournit une matière cristalline, incolore, en morceaux aplatis d'environ 1 pouce de long, d'une odeur camphrée à peine distincte de celle du camphre ordinaire, et plus lourde que l'eau. Un autre échantillon formait une poudre blanc sale, mélangée de quelques débris végétaux et avait une odeur qui se rapprochait de celle des armoises.

M. Sydney Plowman, qui a fait l'étude chimique de ce nouveau camphre, a constaté que le campre *Ngai* est en grains secs transparents, plus durs et plus cassants que ceux du camphre de Laurinée; ses cristaux qui sont presque identiques à ceux du *Dryobalanops*, sont très-définis, pyramidaux, à faces en nombre variable, généralement tronqués, et ayant l'apparence, quand ils sont parfaits, de demi-octaèdres. La pesanteur spécifique du camphre *Ngai* est 1,02, celle du camphre de Bornéo étant 1,011 et celle du camphre de Laurinée 0,995. Le point de fusion du camphre ordinaire est à + 177° C, celui du *Ngai* à + 204° C, et celui du cam-

phre de Bornéo à + 206° C. L'analyse a donné C 77,56, H 11,6, O 10,84, tandis que le camphre de Bornéo donnait C 77,66, H 11,68, et O 10,66, et le camphre de Laurinée C 78,2, H 10,44 et O 11,36. (*Pharmac. journ.*, 3e série, nos 193, 709, 1874.)

Conservation de l'essence de citron. — L'addition de 2 onces d'eau à chaque livre d'essence de citron en assure la conservation, et l'odeur agréable en persiste pendant des années; l'eau, en se précipitant au fond du vase entraîne avec elle les matières mucilagineuses qui favoriseraient la résinification de l'essence. (*The Pharmacist.*, Chicago, VI, 322, 1873.)

L. S.

Nouveau procédé de fabrication de la soude; par M. Wagner (1). — Ce procédé, que l'on désigne sous le nom de *procédé par l'ammoniaque*, n'est pas, scientifiquement parlant, une méthode nouvelle. Il appartient à cette classe de procédés au moyen desquels on cherche, depuis près d'un siècle, à convertir le chlorure de sodium en carbonate de soude sans jamais arriver à un résultat pratique, quelle que soit la substance avec laquelle on opère, oxyde de plomb, bicarbonate de magnésie, chaux vive, alumine, silice, oxyde de chrome ou acide hydrofluosilicique. Ce procédé est basé sur une réaction déjà connue depuis une trentaine d'années, celle du bicarbonate d'ammoniaque sur une solution concentrée de sel marin. Dans cette réaction, la plus grande partie du sodium se trouve précipitée à l'état de bicarbonate de soude; il reste dans la liqueur du chlorure ammonique, et l'on peut, en la traitant par la chaux vive, en retirer l'ammoniaque nécessaire à une nouvelle opération. La transformation du bicarbonate de soude en monocarbonate par l'action de la chaleur fournit l'acide carbonique nécessaire à la préparation du bicarbonate ammoniacal.

Le *procédé par l'ammoniaque*, dit M. Hofmann, est le seul

(1) *Moniteur scientifique.*

qui menace de faire une concurrence sérieuse au procédé Leblanc, qui est encore aujourd'hui presque exclusivement en usage.

L'Exposition de Vienne a confirmé la vérité de ces paroles. En Angleterre, à Marmara en Hongrie, en Suisse, en Westphalie, en Thuringe, dans le duché de Bade, de grandes fabriques de soude, parmi lesquelles plusieurs en produisent par jour jusqu'à 300 quintaux, ont adopté le nouveau procédé perfectionné.

Ce procédé présente des avantages réels. Ils se résument dans la possibilité de la transformation directe du sel marin en carbonate de soude, et dans ce fait qu'il n'y a de précipité que le sodium et aucun des autres métaux contenus dans les eaux mères, dans la pureté du produit qui est complétement exempt de composés du soufre, dans le haut degré du carbonate obtenu, dans la simplicité des appareils et ustensiles employés, dans une grande économie de combustible et de travail, et enfin, au point de vue hygiénique, dans ce fait que cette fabrication ne répand autour de l'usine aucuns produits malsains. Le point faible du procédé est la perte du chlore du chlorure de sodium, qui, dans la régénération de l'ammoniaque, passe à l'état de chlorure de calcium, produit sans aucune valeur.

On ne peut encore prévoir quelle serait l'influence exercée sur la grande industrie chimique en général et en particulier sur les produits sulfurés, sur la fabrication du soufre et le prix de l'acide chlorhydrique et du chlorure de chaux, par l'adoption générale du nouveau procédé.

Empoisonnement par le collodion cantharidé; par M. Schewerin, de Berlin (1). — Une femme hystérique de vingt-trois ans est prise d'une crise nerveuse pour laquelle on lui administre 15 gouttes de collodion cantharidé qu'on avait confondu avec une teinture éthérée de valériane. Une heure après, la patiente commence à ressentir une vive douleur épi-

(1) *Berlin, klin. Wochens.*, et *Revue des sciences médicales.*

gastrique et s'aperçoit que la muqueuse de ses lèvres et de sa bouche s'enlève par grands lambeaux.

Les crampes d'estomac deviennent de plus en plus fortes, s'accompagnant d'un sentiment de brûlure ardente dans la bouche et le gosier. Bientôt la malade a des vomissements bilieux abondants, des douleurs térébrantes dans les lombes et un spasme vésical intense. — Quatre heures après le début des accidents, l'auteur est appelé; il trouve la femme en proie à une agitation très-grande, poussant des cris et se promenant dans sa chambre, le tronc fortement incurvé en avant et les bras croisés sur l'hypogastre; à chaque instant elle se livre à des efforts extrêmement douloureux pour ne donner issue qu'à quelques gouttes d'urine. Elle ne présente pas de fureur érotique, mais tombe par moment dans un état cataleptiforme.

M. Schewerin prescrit de l'opium, du camphre et des sangsues aux lombes. Une heure plus tard, les douleurs s'apaisaient et la patiente s'endormait avec des sueurs profuses. — Le quatrième jour, l'albuminurie disparut, et moins de deux semaines plus tard, la malade était complétement rétablie.

Jurisprudence professionnelle (suite et fin) (1). — La Cour de cassation s'est formellement prononcée en ce sens par un arrêt du 18 juillet 1845, dont nous reproduisons ici le texte net et précis :

« Vu les articles 25, 27, 32, 34 et 36 de la loi de germinal an XI et la loi du 29 pluviôse an XIII; — Attendu que les mots *livrer* et *fournir* présentent dans ces articles un sens indistinctement applicable à toute distinction de médicaments, soit *gratuite*, soit *rétribuée;* — Que le législateur, en confondant par l'emploi uniforme qu'il en a fait, ces mots qui, par eux-mêmes n'impliquent nullement un acte de vente avec le mot *débiter*, auquel peut être attribuée, dans certains cas, cette dernière signification, a manifesté son intention de rester dans les termes généraux d'un fait de délivrance dont, à son point de vue, il avait seulement à spécifier l'objet sans qu'il fût be-

(1) Voir le *Journal de pharmacie et de chimie*, t. XIX, p. 321.
Union médicale.

soin d'en déterminer le caractère ; — Attendu, en effet, que les lois sur la pharmacie sont des lois de police et de sûreté générale ; — Qu'elles ont eu pour but, non de favoriser un monopole commercial, mais de protéger la santé publique ; — Qu'il n'y a pas lieu dès lors, pour s'assurer si la violation des règles qu'elles ont établies est punissable, de rechercher si le contrevenant a eu pour mobile un sentiment d'humanité ou un motif de lucre ; — Que là où le dommage éventuel est le même la réparation doit être égale ; — Qu'il suit de là que, se fondant uniquement pour relaxer le prévenu de la poursuite, sur le fait que la distribution des médicaments qui y a donné lieu avait été gratuite, le jugement attaqué a violé l'article 36 combiné avec les articles 25, 27, 32 et 34 de la loi de germinal an XI et la loi du 28 pluviôse an XIII ; — Casse. »

Cette décision, toute sévère qu'elle peut paraître, est conforme au droit et telle que des magistrats, esclaves de la loi, pouvaient la rendre. Mais il faut bien reconnaître que la robe du magistrat cache un homme, et que dès lors l'humanité fait prévaloir ses droits, même devant la Cour suprême. C'est ainsi que la Cour qui avait rendu l'arrêt que nous venons de citer statuait, au 14 août 1863, sur une question analogue et jugeait qu'une sœur de charité peut, sans encourir le reproche d'exercice illégal de la pharmacie, délivrer à des malades pauvres des sirops, potions, gargarismes et autres médicaments non officinaux d'une préparation simple ou n'exigeant pas de connaissances pharmaceutiques bien étendues, alors d'ailleurs qu'elle ne tire aucun profit de ces actes de charité, et que le pharmacien ou l'officier de santé de la localité n'en éprouve aucun préjudice moral ou matériel.

Cette solution a été évidemment dictée surtout par des considérations de fait, et nous remarquons dans la sentence même la constatation que la sœur de charité n'a été voir le malade et n'a distribué de médicaments qu'après avoir insisté pour que le médecin fût appelé, et sur le refus de ce dernier de faire des visites et de fournir les remèdes gratuitement ; qu'il y avait urgence, etc.

Nous n'avons pas à nous appesantir sur ces considérations dont nous ne saurions dissimuler la force et la portée ; mais,

en ce qui touche la partie de l'arrêt où le droit seul est en jeu, nous nous croyons en devoir d'élever une critique. La Cour, pour légitimer en quelque sorte la distribution gratuite des remèdes, se fonde sur l'innocuité des remèdes fournis, sur l'usage des religieuses de cette communauté vouées au soulagement des malades indigents depuis soixante ans et autorisées depuis cette époque par l'administration supérieure, conformément aux avis de l'École de médecine et du comité consultatif d'hygiène de Paris, et enfin sur l'absence de tout préjudice moral ou matériel.

Ces motifs peuvent constituer des circonstances atténuantes, mais ne nous paraissent pas suffisants pour faire fléchir la rigueur de la loi. L'usage, en effet, remontât-il à plus de soixante ans, ne peut faire échec à la loi ; c'est un abus qui doit disparaître dès qu'il est signalé. La charité est respectable, sans doute ; mais comme la loi est une et la même pour tous, nous ne pouvons pas admettre d'exception tant qu'elle n'est pas inscrite dans nos codes. (Nous comprenons la tolérance et le respect que commande toute personne qui se voue au soulagement des pauvres malades ; mais nous nous plaçons au point de vue exclusif du jurisconsulte pour raisonner strictement en droit.) Enfin la gratuité n'est pas non plus une excuse, puisque la loi ne distingue pas entre les remèdes donnés ou vendus, et que maintes fois les cours et tribunaux ont appliqué ce texte dans sa rigueur. — Reste donc l'avis de l'École de médecine et du comité consultatif d'hygiène auquel il est fait allusion. Ce moyen ne nous paraît pas plus acceptable. L'arrêt ne donne pas la date de cet avis de l'École de médecine ; mais il s'agit, sans aucun doute, d'une décision de l'École de médecine du 8 pluviôse an X et d'une circulaire ministérielle du 28 ventôse an X, aux termes desquelles les sœurs de charité *desservant les hospices* sont autorisées à préparer certains remèdes magistraux, la préparation des remèdes officinaux leur étant complétement interdite. Mais il faut noter que, d'après cette instruction même de l'an X, il était expressément défendu aux sœurs de fournir des médicaments quelconques au public. Il est vrai qu'une circulaire du ministre de l'intérieur, du 16 avril 1828, paraît leur concéder ce droit (c'est vraisembla-

blement cette circulaire qui est visée dans l'arrêt qui nous occupe et qu'on considère comme autorisation de l'autorité supérieure) ; on y lit, en effet : « On a pensé, d'après l'avis de la Faculté de médecine, qu'on pouvait autoriser les sœurs de charité à préparer elles-mêmes et à vendre à bas prix des sirops, des tisanes et quelques autres remèdes qu'on désigne sous le nom de *magistraux ;* mais là doit se borner la tolérance qu'elles sont en droit de réclamer dans l'intérêt des pauvres...» Ce document même ne nous suffit pas, car il ne peut pas dépendre d'un ministre de modifier la loi, et nous trouvons un arrêt rendu à Bordeaux, le 28 janvier 1830, qui donne raison à notre système en statuant dans ces termes :

«..... Attendu que la prohibition est générale et s'applique par conséquent aux sœurs de Saint-Vincent de Paul ; que si l'ardente charité dont elles sont animées les place au premier rang parmi les bienfaitrices de l'humanité, elles sont appelées précisément, à cause de leurs vertus, à donner l'exemple de la soumission aux lois ; qu'on ne trouve dans celle du 21 germinal an XI aucune distinction entre les remèdes magistraux et les remèdes officinaux, et que la vente des uns et des autres est également interdite à toute personne qui n'a pas obtenu un diplôme de pharmacien...»

Ajoutons que l'instruction générale du 31 janvier 1840, dans son article 39, prohibe formellement la vente, par les sœurs de charité, des remèdes simples qu'elles peuvent fabriquer.

Il faut donc conclure qu'une Société de secours mutuels ne peut pas avoir de dépôt de médicaments, même pour les distribuer gratuitement à ses membres, et les pharmaciens ou médecins vendant des médicaments dans les localités où le fait aurait lieu auraient droit et qualité pour en porter plainte et poursuivre cet abus, que nous considérons comme une violation de la loi de germinal an XI.

GUERRIER, avocat.

Dans sa séance du 13 avril, l'Académie des sciences a remis à M. Becquerel père une médaille d'or, à l'occasion du cinquantième anniversaire de son élection.

Le 11 avril, a eu lieu à la Sorbonne, sous la présidence du ministre de l'instruction publique, la distribution des récompenses accordées aux membres des sociétés savantes des départements.

Voici les noms des lauréats pour les sciences :

Médaille d'or. MM. l'abbé Aoust, de Marseille; Bornet, d'Antibes; le Dr Fines, de Perpignan; Millière, de Cannes.

Médaille d'argent. MM. Allégret, de Clermont; Borelly, de Marseille; Chantre de Lyon; Collenot, de Semur; Delfortrée, de Bordeaux; Giraud, d'Avignon; Lennier, du Havre; Massieu, de Rennes; Péron, de Montauban; Puchot, de Caen.

Prix de 1,000 *francs et médaille de bronze.* Société des antiquaires de Picardie; Société des sciences de l'Yonne; Société d'émulation de Montbéliard.

Le Journal de pharmacie de Saint-Pétersbourg et une lettre de M. Dragendorff annoncent que *le Congrès des pharmaciens aura lieu, cette année, à Saint-Pétersbourg le* 13 *août* 1874 (*calendrier romain*), *soit le* 1er *août* 1874 (*calendrier russe*).

Le gouvernement a présenté, le 28 mars dernier, à l'Assemblée nationale un projet de loi qui accorde à M. Pasteur une pension anuelle de 12,000 francs à titre de récompense nationale pour ses beaux travaux sur la conservation des vins, la fabrication de la bière et du vinaigre et l'industrie des vers à soie. Tous les amis de la science applaudiront à l'initiative de M. le ministre de l'instruction publique.

Une circulaire de M. le ministre de l'agriculture et du commerce a informé les préfets et les sociétés d'agriculture que le gouvernement péruvien a accrédité *MM. Dreyfus frères et comp.* comme seuls vendeurs du guano du Pérou en France. Cette mesure est motivée par les nombreuses fraudes auxquelles sont soumis les guanos.

Le congrès de l'Association française pour l'avancement des sciences se tiendra, cette année, à Lille, du 20 au 27 août, sous la présidence de M. Wurtz, membre de l'Académie des sciences.

La distribution des prix aux élèves internes en pharmacie et la proclamation des noms des nouveaux internes qui doivent entrer en fonctions le 1er avril 1874, a eu lieu, dans le grand amphithéâtre de l'Assistance publique, sous la présidence de M. de Nervaux, directeur général de l'administration. — M. Delpech, pharmacien, membre du jury, a fait connaître les résultats des épreuves du concours pour la nomination aux places d'internes. — M. Prunier, pharmacien en chef de l'hôpital de Lourcine, au nom des membres du jury, a rendu compte des opérations de ce concours.

Première division. *Prix :* M. J. Lemelan. — *Accessit :* M. P. Sergent.— *Mention honorable :* M. J. Gepp.—Deuxième division. *Prix :* M. Huguet. — *Accessit :* M. Vanneste. — *Mentions honorables :* MM. Coutenot et Botelandier.

Un marchand de vin, un épicier, deux marchands d'huiles et trois herboristes de Paris ont été condamnés à 500 francs d'amende et de 50 à 225 francs de dommages-intérêts, pour exercice illégal de la pharmacie.

Un pharmacien de Paris a été condamné à 500 francs d'amende pour avoir vendu des pastilles de calomel sans ordonnance de médecin.

L'Académie des sciences de Belgique a mis au concours les questions suivantes pour 1875 : — 1° Examiner et discuter, en s'appuyant sur de nouvelles expériences, les causes perturbatrices qui influent sur la détermination de la force électro-motrice et de la résistance intérieure d'un élément de pile électrique ; faire connaître en nombre ces deux qualités pour quelques-unes des piles principales.

2° On demande un exposé des connaissances acquises sur les relations de la chaleur avec le développement des végétaux phanérogames, particulièrement au point de vue des phénomènes périodiques de la végétation, et, à ce propos, discuter la valeur de l'influence dynamique de la chaleur solaire sur l'évolution des plantes.

3° On demande de nouvelles recherches pour établir la

composition et les rapports mutuels des substances albuminoïdes.

4° La valeur du prix est de *mille francs* pour les 3e et 4e questions ; elle est de *six cents francs* pour les 1re et 2e questions.

Nominations. — M. Coulon est nommé professeur titulaire d'histoire naturelle à l'École de médecine et de pharmacie d'Amiens.

Par arrêté du 2 mars 1874 M. le ministre a décidé qu'il y avait lieu de pourvoir à la chaire d'histoire naturelle vacante à l'École supérieure de pharmacie de Nancy.

M. Riche est nommé professeur de chimie minérale à l'École supérieure de pharmacie de Paris.

MM. Wahl et Aveline sont nommés pharmaciens-majors de 1re classe. M. Vidau est nommé pharmacien-major de 2e classe.

M. Branly, docteur ès sciences physiques, est nommé préparateur du laboratoire d'enseignement de physique.

M. Corne, docteur ès sciences, est nommé préparateur du laboratoire d'enseignement botanique.

M. Vélain, licencié ès sciences naturelles, est nommé préparateur du laboratoire d'enseignement de géologie.

BIBLIOGRAPHIE.

Chimie appliquée à la physiologie, à la pathologie et à l'hygiène; par M. Armand Gauthier, professeur agrégé et directeur adjoint du laboratoire de chimie biologique à la Faculté de médecine de Paris.

Les applications de la chimie aux études physiologiques et pathologiques présentent un intérêt que personne ne conteste; aussi ne peut-on concevoir le petit nombre de résultats fournis par le très-grand nombre de recherches faites sur ce sujet que si l'on remarque les difficultés considérables et souvent invincibles qu'on y rencontre. Parmi ces difficultés, les plus importantes assurément viennent de l'insuffisance des méthodes que fournit la chimie organique, cette science dont les progrès merveilleux font oublier parfois la trop récente

origine; mais il en est d'autres fort considérables encore qui sont d'une nature bien différente et au nombre desquelles il convient de citer l'absence de traités didactiques groupant les faits connus et les disposant dans un ordre favorable à l'étude. C'est précisément cette lacune que M. Gauthier a voulu combler en écrivant l'ouvrage dont il vient de publier le premier volume. « Mon but, dit-il en effet, a été de mettre le lecteur au courant des connaissances exactes que les diverses branches de la médecine, et en particulier la physiologie, la pathologie et l'hygiène, doivent aux incessants progrès des études chimiques. »

Ce livre n'est donc pas un traité de chimie dans lequel on a développé plus spécialement l'histoire des composés empruntant aux diverses branches de la médecine une importance spéciale. Son titre indique très-nettement sa nature. C'est d'ailleurs ce que nous montrerons en faisant connaître brièvement le plan adopté par l'auteur.

La 1re *partie* est intitulée : *Chimie appliquée à l'hygiène.* Elle comprend l'étude de l'air atmosphérique, des aliments, des eaux et des milieux habités. On y a rangé sous ces diverses rubriques à peu près toutes les applications de la chimie à l'hygiène. La 2e *partie* est la *Chimie appliquée à la physiologie.* Elle contient dans un chapitre préliminaire l'histoire des divers principes immédiats fournis par les êtres vivants; elle constitue plus de la moité du volume paru et sera terminée dans le second. L'auteur y a examiné ce qui se rapporte : 1° aux tissus proprement dits; 2° à la digestion; 3° à l'assimilation. La suite, c'est-à-dire 4° les sécrétions, 5° la respiration, 6° l'innervation et la reproduction, sera traitée dans le second volume. Enfin la 3e *partie*, *Chimie appliquée à la pathologie*, sera divisée comme la seconde : les altérations pathologiques des tissus, des organes et des produits divers de l'économie, y seront étudiées dans l'ordre qui vient d'être indiqué.

L'auteur a, on le voit, disposé avec ordre et clarté les nombreux matériaux de son œuvre. J'ajoute qu'il a donné un grand développement aux renseignements bibliographiques; c'est là un point important, surtout pour une partie de la science en voie de constitution. Le nombre considérable de renseignements que renferme cet ouvrage, le soin qu'on a apporté à dé-

crire et à discuter les diverses méthodes analytiques au moyen desquelles ont été obtenus les résultats cités, les services qu'il doit rendre aux pharmaciens chargés fréquemment d'analyses et de recherches relatives aux produits physiologiques et pathologiques, nous portent à le recommander vivement aux lecteurs de ce journal. M. A. Gauthier, on doit le reconnaître, a rendu un véritable service à ceux qui s'occupent de cette partie de la science.

E. J.

REVUE DES TRAVAUX DE PHARMACIE
PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

Sur l'amygdaline; par M. Ed. Lehmann (1). — L'amygdaline, isolée pour la première fois par Robiquet et M. Boutron-Charlard (2), est devenue l'objet de nombreux travaux en grande partie résumés dans le *Traité de chimie organique* de Gerhardt (t. III, p. 198). C'est à sa présence dans les noyaux de cerises, de prunes, de pêches, dans les pépins de pommes, dans l'écorce de bourdaine et dans les feuilles de laurier-cerise, que l'on attribue généralement l'origine de l'acide cyanhydrique que l'on trouve dans l'eau distillée de ces divers produits. M. Lehmann s'est proposé de vérifier si l'amygdaline qu'ils renferment est bien l'amygdaline cristallisée des amandes amères. Je n'extrairai de son travail que les faits les plus récemment publiés.

M. Lehmann a fait une etude nouvelle de l'amygdaline cristallisée et plusieurs analyses élémentaires de cette substance; ses recherches ont confirmé ce que nous savions déjà sur les propriétés de ce remarquable produit, et tout particulièrement sa formule $C^{40}H^{27}Az\ O^{22}$.

3 kilogrammes de noyaux de cerises ont donné à M. Ed. Lehmann 315 grammes d'amandes et 2^{gr},57 d'amygdaline cristallisée ou 0,82 p. 100.

(1) Thèse de la Faculté de Dorpat, médaille d'or de Suworow, *in Pharm. Zeitschr. f. Russland,* 15 janv. 1874.

(2) *Journ. de pharm. et de chim.*, 1831, p. 145.

1 kilogramme de noyaux de prunes ont rendu 100 grammes d'amandes, contenant 0gr,96 d'amygdaline cristallisée, ou 0,96 p. 100. Winckler avait déjà retiré des amandes de prunes de l'amygdaline cristallisée.

208 grammes de noyaux de pêches, venus de l'étranger, lui ont donné 14 grammes d'amandes et 0gr,33 d'amygdaline cristallisée ou 2,35 p. 100. M. Geiseler avait trouvé jusqu'à 3 p. 100 d'amygdaline cristallisée dans les amandes des pêches.

350 grammes de pépins de pommes ont fourni 2gr,1 d'amygdaline cristallisée ou 0,6 p. 100. Gmelin a dit dans son *Traité de chimie* que l'eau distillée des pépins de pommes ne contenait pas d'acide cyanhydrique. Cette dernière opinion avait été contredite déjà par M. S. Henschen (1), d'Upsal, sans que ce dernier ait réussi pourtant à en extraire de l'amygdaline.

D'après Winckler (2), les amandes récentes de cerises ne contiennent pas d'amygdaline. MM. Geiseler et Michelson n'en ont retiré que de l'amygdaline amorphe, tandis que M. Ed. Lehmann en a constamment obtenu de l'amygdaline cristallisée. D'après M. Lehmann, si MM. Geiseler et Michelson n'ont pas réussi à extraire de l'amygdaline cristallisée, cela tient à ce que M. Geiseler s'est servi d'alcool trop faible. D'autre part, M. Michelson avait surtout pour but l'extraction de la matière amère et celle des matières colorantes, et le traitement qu'il a suivi est défavorable à l'extraction de l'amygdaline cristallisée.

On a désigné jusqu'à présent sous le nom d'amygdaline amorphe une matière qui donne de l'acide cyanhydrique au contact de l'émulsine et qui seule a pu être extraite des feuilles de laurier-cerise, de l'écorce et des fleurs de bourdaine. Wicke (3), Riegel, Bergmann, Michelson, Winckler, Denk, Simon et Lepage (4) ont vainement cherché à en retirer de l'amygdaline cristallisée.

Winckler a procédé de la façon suivante pour obtenir l'amygdaline amorphe des feuilles de laurier-cerise : les feuilles

(1) *Neues Jahrb. f. Pharm.*, t. XXXVIII, p. 1.

(2) *Journ. de pharmacie*, t. XXV, p. 189, avril 1839.

(3) *Journ. de pharm. et de chim.*, 3e série, t. XX, p. 311 ; t. XXV, p. 239.

(4) *Journ. de pharm. et de chim.*, t. XIV, p. 190 ; t. XV, p. 274.

convenablement divisées sont traitées par l'alcool concentré bouillant, après une macération suffisante; la liqueur alcoolique, séparée à l'aide d'une presse, est soumise à la distillation et l'extrait évaporé. Le résidu de l'évaporation est dépouillé des matières grasses et de la chlorophylle par l'éther, et du tannin par une solution d'azotate de plomb. L'excès de plomb est enlevé par le sulfate de soude; on évapore de nouveau la liqueur et on l'épuise avec de l'alcool absolu. Ce liquide en s'évaporant dépose de l'amygdaline amorphe, qu'un nouveau traitement par l'alcool concentré débarrasse des dernières traces de sulfate de soude qu'elle pourrait retenir.

A cette méthode, M. Lehmann préfère celle de Simon, qui consiste à agiter la teinture des feuilles de laurier-cerise avec de l'oxyde de plomb, et à évaporer à siccité le liquide dépouillé du plomb qu'il a dissous. Il est important de se servir d'alcool absolu pour dissoudre le moins possible des matières étrangères, et d'agir à chaud, car l'amygdaline est peu soluble à froid. Simon a extrait de l'écorce de bourdaine 2 millièmes d'amygdaline amorphe.

M. Ed. Lehmann s'est assuré qu'une digestion du tourteau d'amandes amères à une température assez élevée, en présence de l'oxyde de plomb, était sans action sur l'amygdaline cristallisée, et ne faisait aucun obstacle à son obtention à l'état de pureté, d'après la méthode de MM. Liebig et Wöhler. Des expériences directes l'ont également convaincu qu'une longue digestion des feuilles de laurier-cerise et de l'écorce de bourdaine dans l'alcool, en présence de l'oxyde de plomb, enlevait le chlorophylle et le tannin, sans altérer l'amygdaline amorphe, qu'il en obtenait toujours à l'exclusion de toute trace d'amygdaline cristallisée.

Plus récemment, M. O. Michelson a épuisé l'écorce de bourdaine par l'éther anhydre, puis par l'alcool à 95 p. 100 bouillant. La solution alcoolique, précipitée par l'acétate de plomb, filtrée, puis débarrassée de l'excès de plomb par l'hydrogène sulfuré, est évaporée à siccité; le résidu est traité encore une fois par l'éther qui le dépouille des matières grasses, enfin desséché dans le vide en présence de l'acide sulfurique.

L'auteur, voulant éviter tout mélange de l'écorce de bour-

daine avec celles de *Sorbus aucuparia*, de *Rhamnus frangula*, d'*Alnus*, etc., a récolté en personne des rameaux de bourdaine de trois à quatre ans. L'écorce desséchée a été soumise à l'action de l'alcool absolu bouillant, pour prévenir autant que possible la dissolution du sucre amorphe. L'extrait alcoolique, épuisé par l'éther, a été traité de nouveau par l'alcool absolu bouillant qui a déposé de l'amygdaline amorphe presque complétement dépouillée de sucre. 2 kilog. d'écorces ont produit 14gr,3 d'amygdaline amorphe ou 0,7 p. 100. M. Lehmann a confirmé les expériences de M. Heumann sur la plus grande richesse des écorces de bourdaine en amygdaline au mois de mars qu'au mois d'octobre. Il fait remarquer que les résultats signalés par M. Wicke sur la plus grande proportion de l'acide cyanhydrique dans l'eau distillée préparée au mois de décembre que dans celle obtenue au printemps, tiennent à ce que M. Wicke a soumis à la distillation, non-seulement l'écorce, mais encore les rameaux et probablement les fruits. D'ailleurs, la quantité d'acide cyanhydrique n'est pas en rapport exact avec la richesse de l'écorce en amygdaline, parce que cette dernière se décompose très-facilement et qu'on ne peut éviter d'en perdre en la préparant. M. Simon avait fait l'observation que la dessiccation fait perdre à l'écorce de bourdaine, comme aux feuilles de laurier-cerise, l'acide cyanhydrique qu'elle contient tout formé.

M. Lehmann n'a eu à sa disposition que des feuilles de laurier-cerise récoltées en petite quantité dans une serre dans l'ouest de la Russie. Il a extrait de ces feuilles fraîches 1,38 p. 100 de leur poids de matière amère amorphe. L'alcool provenant de la préparation de cette substance possédait, au moment de sa distillation, une odeur très-marquée, voisine mais distincte de celle de l'essence d'amandes amères; les réactifs y décelaient la présence de l'acide cyanhydrique.

Desséchée dans le vide en présence de l'acide sulfurique, l'amygdaline amorphe préparée par M. Lehmann est d'un jaune léger; elle est transparente, son éclat est vitreux et résineux; elle prend une teinte brune foncée quand on la chauffe vers 100°. Elle se dissout dans l'alcool absolu bouillant; l'éther anhydre la précipite de sa solution alcoolique sous la forme de

flocons blancs, où le microscope ne décèle aucune forme cristalline. Dans un milieu privé d'eau (alcool ou glycérine) ces flocons conservent leur aspect; exposés à l'air ou conservés dans un liquide aqueux, ils tombent en deliquium. L'amygdaline amorphe conserve une saveur franchement amère qu'elle doit à une matière dont on ne parvient pas à la dépouiller complétement. Elle est inodore, soluble dans l'eau en toutes proportions, peu soluble dans l'alcool froid, très-soluble dans l'alcool bouillant; elle dévie à gauche le plan du rayon polarisé $[\alpha]\ \omega = 23,4$.

D'après M. O. Michelson, l'amygdaline amorphe des amandes de cerises jouit des propriétés suivantes : elle est transparente, d'une couleur brun claire, inodore, de saveur douce; elle contient un équivalent d'eau de plus que l'amygdaline cristallisée. Cette amygdaline a donné de l'hydrure de benzoïle et de l'acide cyanhydrique au contact de l'émulsine; le résidu de la distillation contenait du sucre et une petite quantité d'un acide amorphe que M. O. Michelson a pris pour de l'acide amygdalique et qui semble à M. Lehmann de l'acide lactique.

La solution d'amygdaline amorphe traverse le dialyseur, à la façon des substances cristallisées. Elle se décompose au contact de l'émulsine, en produisant de l'essence d'amandes amères et de l'acide cyanhydrique. Chauffée avec de l'eau de baryte, elle perd de l'ammoniaque, donne de l'amygdalate de baryte, fait déjà constaté par MM. Simon et Winckler. Quand on la chauffe sur une lame de platine, elle exhale une odeur de caramel.

La substance amère préparée suivant le procédé Simon avec l'écorce de bourdaine renferme :

	I.	II.
Carbone.	42,24	42,14
Hydrogène.	6,88	6,92
Azote.	1,26	1,28

La substance amère des feuilles de laurier-cerise est formée de

	I.	II.
Carbone.	46,6	46,8
Hydrogène.	6,5	6,8
Azote.	1,39	1,4

L'analyse élémentaire de l'amygdaline amorphe de l'écorce de bourdaine a donné les chiffres suivants :

	I.	II.
Carbone.	42,1	42,105
Hydrogène.	6,85	6,84
Azote.	1,27	1,22

et l'amygdaline amorphe des feuilles de laurier-cerise :

	I.	II.
Carbone.	46,7	46,11
Hydrogène..	6,55	6,43
Azote.	1,38	1,35

La comparaison de ces analyses avec celle de l'amygdaline cristallisée montre qu'il y a 1 d'azote pour 40 de carbone dans l'amygdaline cristallisée, et 1 d'azote pour 80 de carbone dans l'amygdaline amorphe, c'est-à-dire deux fois moins d'azote. L'eau de baryte ne dégage de l'amygdaline amorphe que la moitié de la quantité d'azote qu'elle dégage d'un poids égal d'amygdaline cristallisée.

M. Lehmann considère la substance désignée jusqu'à présent sous le nom d'amygdaline amorphe de l'écorce de bourdaine comme une combinaison de 1 éq. d'amygdaline, de 1 éq. d'acide amygdalique et de 25 éq. d'eau. L'amygdaline amorphe des feuilles de laurier-cerise ne contiendrait que 14 éq. d'eau. Ces chiffres ne sont justifiés que par la perte d'eau que chacune de ces matières subit par un long séjour dans une étuve chauffée à 110°. Par une série de solutions de la matière amère de l'écorce de bourdaine dans l'alcool absolu et de précipitations par l'éther, M. Lehmann a réussi à obtenir ce produit, desséché à 100°, avec la composition d'une combinaison de 1 éq. d'amygdaline, 1 éq. d'acide amygdalique et 2 éq. d'eau.

C. Méhu.

ERRATA.

Note de M. Crié, 4e série, t. XIX, p. 113.

Au lieu de :	limbolibus,	*lisez :*	limbalibus.
—	prœ,	—	pro.
—	usor,	—	utor.
—	Nagap,	—	Wagap.
—	sicut iis.	—	sunt in.

Le Gérant : Georges MASSON.

2335 Paris. — Imprimerie Arnous de Rivière, rue Racine, 26.

Sur la recherche analytique et toxicologique de l'aniline; par M. E. Jacquemin, professeur de chimie à l'École supérieure de pharmacie de Nancy.

(Suite et fin) (1).

Aniline et acide sulfurique par les acides chromique, iodique et nitrique fumant. — M. Ch. Lauth, dans son étude des colorations que donnent les bases aromatiques sous l'influence des agents oxydants, a fort exactement indiqué les conditions expérimentales où il est indispensable de se placer pour les produire avec certitude. Il emploie de l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau, et s'en sert pour délayer dans un excès, sur un verre de montre, la base en question. On y ajoute 1 ou 2 gouttes d'une solution d'acide chromique dans ce même acide sulfurique, et l'on voit une coloration bleu pur se développer avec l'aniline. L'acide iodique en solution aqueuse concentrée détermine souvent une prise en masse du mélange par suite de la formation d'iodate, mais le bleu d'aniline n'en paraît pas moins pour devenir ensuite violet et enfin noir rougeâtre. Enfin une goutte d'acide azotique fumant colore en bleu l'aniline dissoute dans l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau, tandis qu'avec le réactif de Braun l'acide azotique libre ou provenant de la décomposition d'un nitrate produit plus habituellement une coloration rouge.

Ces conditions spéciales qu'il faut observer pour obtenir nettement ces réactions empêchent de confondre ces colorations bleues avec le bleu que j'obtiens par l'action des hypochlorites sur le phénate d'aniline, comme on le verra plus loin. Cette observation s'applique également à la production du bleu qui précipite ensuite en bleu noir d'aniline par l'effet de l'acide chlorhydrique et du chlorate de potasse.

Oxalate d'aniline et acide arsénique. — Quand on chauffe dans une petite capsule de porcelaine, ou dans un tube de verre, quelques milligrammes d'oxalate d'aniline avec de l'acide arsé-

(1) *Journ. de pharm. et de chim.*, t. XIX, p. 341.

nique sirupeux, au bain d'huile, en élevant progressivement la température jusqu'à 180°, il se forme de la violaniline, et avec l'oxalate d'aniline commerciale de l'arséniate de rosaniline. On retire la capsule ou le tube, et avant refroidissement on triture le produit de la réaction avec deux ou trois fois son poids de sable sec et fin, qui divise la matière, retient la substance résino-goudronneuse, et permet l'extraction d'une violaniline ou d'une fuchsine plus pure. Une ébullition de quelques minutes avec de l'eau distillée et filtration livre une couleur violette ou rouge rosée, dont un quart sera conservé dans un tube comme pièce à conviction, et dont les trois autres quarts seront employés à teindre quelques fils de laine ou de soie destinés à servir aussi de pièces à conviction.

Ce résultat est sans doute difficile à obtenir et réclame quelque habitude. Quand on chauffe à feu direct on dépasse presque toujours le but; la matière se charbonne, l'eau n'extrait que peu de couleur rouge brun. L'expérience n'est pas complétement perdue, car le charbon qui, alors, n'abandonne plus de couleur à l'eau, cède encore à l'alcool bouillant une belle couleur rouge pourpre violetée, mais avec laquelle il faut renoncer de teindre.

On objectera à l'application que je propose la propriété que possède la toluidine de donner du rouge. Cette application n'en a pas moins une valeur sérieuse, quand elle est contrôlée par la production de l'érythrophénate de soude, à l'aide de moins de 1 milligramme d'oxalate auquel on ajoute quelques centimètres cubes d'eau, une goutte de phénol et quelques gouttes d'hypochlorite de soude; l'apparition de la couleur bleue donnera toute certitude, puisque la toluidine, sous l'influence du phénol et de l'hypochlorite, ne donne que du brun, et permettra d'affirmer que l'empoisonnement ou l'accident a été causé par de l'aniline commerciale. Il n'y a pas lieu de se préoccuper de la pseudotoluidine dont l'oxalate, soluble dans l'éther, ne peut être mélangé avec celui d'aniline.

Aniline, phénol et hypochlorite de soude. — Après avoir annoncé cette réaction comme un excellent caractère du phénol, il semble qu'il me suffise d'affirmer que, réciproquement, l'aniline sera de même nettement caractérisée par la formation de

l'érythrophénate de soude. Toutefois, je crois devoir revenir sur ce sujet afin d'éviter que quelques chimistes ne se méprennent et ne confondent avec les colorations bleues précédemment indiquées pour l'aniline, et de démontrer que cette réciprocité ne manque pas d'un certain fondement, bien que les faits annoncés depuis par M. Cotton paraissent infirmer les conclusions que l'on pouvait tirer de mes publications antérieures.

Que l'on ajoute à de l'aniline même poids ou même volume de phénol, que l'on opère en présence de peu ou de beaucoup d'eau, l'hypochlorite de soude, agissant sur cette combinaison, développera une magnifique couleur bleu franc plus ou moins foncée.

Cette réaction du phénate d'aniline est dix fois plus sensible que celle de l'aniline libre ou combinée avec les acides ordinaires, et ce bleu se distingue sans peine du violet.

Nous avons vu que 1 centigramme d'aniline dans 100 grammes d'eau était encore accusé par l'hypochlorite de soude, mais qu'au delà on n'obtenait plus que du brun. Si l'on additionne au contraire ce centigramme d'aniline de 1 centigramme de phénol, la sensibilité sera décuplée; on pourra ajouter 1 litre d'eau, l'hypochlorite y développera en quelques instants une couleur bleu pur plus que manifeste, ce qui permet d'affirmer que 1 gramme d'aniline, par l'effet du phénol, devient capable de colorer en bleu plus de 100,000 grammes, ou plus de 1 hectolitre d'eau.

Ainsi, sous le rapport de la sensibilité, la confusion n'est pas possible.

Nous avons montré les différences d'action des hypochlorites sur l'aniline, suivant que l'on se tient dans les extrêmes, solutions concentrées ou solutions très-diluées, ou selon que l'on opère avec des solutions moyennement concentrées ainsi qu'on le fait généralement. Dans le premier cas, la coloration paraît bleue, dans le second cas elle est brune, et dans le troisième violet pourpré qui se bleute d'autant plus que la dissolution est relativement plus riche en aniline. Toutefois, dans ce dernier cas, l'observateur attentif ne se trompera pas sur la nature vraie de la nuance, et ne confondra pas avec du bleu

le violet tirant sur le bleu, puisqu'il lui suffira d'examiner le liquide par transparence dans un tube, après y avoir ajouté assez d'eau afin de laisser passer la lumière, pour remarquer la rougeur caractéristique du violet.

Quant au bleu, au chlorate ou au bichromate de potasse, nous avons vu qu'un peu d'eau suffit pour le faire virer au rouge.

Sous le rapport de la couleur, on ne saurait donc confondre les réactions de l'aniline par les hypochlorites ou par les chlorates, bichromates et autres agents oxydants en présence de l'acide sulfurique, avec la réaction du phénate d'aniline par les hypochlorites. D'ailleurs, et c'est encore une distinction importante à établir, le violet d'aniline se dégrade, s'altère en quelques heures, tandis que le bleu fourni par le phénate d'aniline persiste et ne s'altère qu'au bout de quelques semaines d'exposition à l'air.

Mais le phénate d'aniline a-t-il seul la propriété de virer au bleu par les hypochlorites? Non; et cependant je n'hésite pas à recommander ma réaction par les raisons qui vont suivre. M. Berthelot a fait connaître le premier que le phénol additionné d'ammoniaque prenait une belle couleur bleue en présence des hypochlorites alcalins. En 1865, l'industrie lyonnaise essaya d'en tirer parti pour la teinture. En 1866, après avoir trouvé une réaction du phénate d'aniline, ignorant cette antériorité, je fus naturellement conduit à essayer l'action des hypochlorites sur le phénol additionné d'ammoniaque, et successivement sur le phénol en présence des ammoniaques composées. Je constatai que le bleu au phénate d'ammoniaque était lent à se produire dans certaines conditions de dilution; que dans le même cas le bleu au phénate de méthylamine se produisait plus aisément, et que le bleu au phénate d'éthylamine se formait encore avec plus de facilité, mais qu'aucune de ces réactions n'était comparable, comme rapidité et abondance de couleur, à celle du phénate d'aniline (1).

(1) Mes anciens préparateurs de Strasbourg, MM. Roehrig, professeur à l'école de commerce de Lyon, et Frédéric Wurtz, directeur du laboratoire d'analyse de la pharmacie centrale de France, ont répété ces expériences pour mon cours de chimie organique.

M. Cotton, ayant étudié cette même question, a présenté quelques faits nouveaux en janvier 1874, et a cru devoir en conclure que l'action du chlore et des hypochlorites sur le phénate d'aniline peut servir de caractère distinctif du phénol, mais non de l'aniline. J'avais affirmé, cinq mois auparavant, au congrès scientifique de Lyon, en août 1873 (1), la première partie de cette conclusion, et je considère la seconde comme trop rigoureuse. En effet, la différence de sensibilité qu'offre l'action de l'hypochlorite de soude sur le phénate d'ammoniaque et sur le phénate d'aniline est tellement tranchée que l'hésitation ne saurait être possible. Ainsi lorsqu'on ajoute à 100 centimètres cubes d'eau 0,01 d'ammoniaque ($Az H^3$), 1 goutte de phénol et 5 centimètres cubes d'hypochlorite de soude à 5° du pèse sel, la teinte bleue commence à se manifester au bout de dix minutes, avec une faible intensité, qui n'égale pas même celle que produit 0,01 d'aniline, ou 0,02 de phénate d'aniline, dans 1 litre d'eau au bout d'une minute, tandis que cette même quantité de phénate d'aniline dans 100 centimètres cubes d'eau fournit instantanément du bleu, et, au bout d'une ou deux minutes, un liquide tellement foncé que la lumière ne le traverse pas.

Quand on opère avec 0,01 d'ammoniaque dans 1 litre d'eau, on ne remarque aucune apparence de réaction ; il faut attendre jusqu'au lendemain pour constater une nuance bleue qui équivaut à la teinte produite par 0,01 d'aniline en une minute dans le même volume d'eau, et seulement à la demi-teinte développée par l'aniline dans le même espace de temps (24 heures).

Enfin 0,042 d'oxalate d'ammoniaque renfermant 0,01 d'ammoniaque, traité par le phénol et l'hypochlorite de soude légèrement alcalin, nuance à peine en bleu 100 centimètres cubes d'eau au bout de dix-huit heures, tandis que la quantité correspondante d'oxalate d'aniline donne immédiatement la couleur bleue.

Il résulte de ces faits que la confusion entre le phénate d'aniline et celui d'ammoniaque n'est pas possible, puisque la

(1) Recherche analytique et toxicologique de l'acide phénique. V. *Journ. de pharm. et de chim.*, t. XIX, p. 105.

rapidité de réaction et son intensité dans un cas sont en opposition avec la lenteur et le peu de netteté de l'autre cas. D'ailleurs M. Cotton nous a indiqué un autre caractère distinctif : le brome et les hypobromites colorent très-nettement en bleu le phénate d'ammoniaque et sont sans effet sur le phénate d'aniline.

Je n'ai pas encore poursuivi le parallèle avec les phénates de méthylamine et d'éthylamine, parce que la présence de ces corps n'est pas à supposer dans la recherche physiologique et toxicologique de l'aniline.

Toujours est-il que si un chimiste éprouvait quelque scrupule au sujet de l'ammoniaque, il devrait se placer rigoureusement dans le cas de l'expertise médico-légale, où la purification doit être poussée à l'extrême limite, où l'aniline en nature doit être isolée ; j'ai indiqué le moyen d'y arriver sans que l'on puisse suspecter dans le produit final la présence de l'ammoniaque, et, par suite, sans que l'on puisse hésiter, sur la vraie nature de la coloration bleue des hydrochlorites en présence de l'acide phénique.

Sur les substances antifermentescibles ; par M. Petit.

(Extrait.)

J'ai tracé dans mon mémoire l'histoire des travaux exécutés depuis le commencement de ce siècle sur les substances antifermentescibles, par Laroche, Perpère, Astier, Parmentier, Henry, Julia de Fontenelle, Quévenne, Liebig et M. Dumas.

Une semblable étude présente les plus grandes difficultés ; aussi ces observateurs ont-ils obtenu les résultats les plus discordants.

Ces différences tiennent d'abord aux nombreux procédés d'investigation qui ont été suivis, aux quantités relatives des corps et du ferment mis en présence et aussi aux variations énormes d'activité que présente le ferment.

Du jour au lendemain les observations n'ont plus rien de comparable en employant le même ferment.

La levûre dite de Hollande est beaucoup plus active que la

levûre de bière ordinaire. La quantité d'un corps susceptible d'empêcher une fermentation ne l'arrête pas quand elle est commencée et si la levûre est introduite à l'état de boule dans le mélange fermentescible, il peut se développer une fermentation qui n'aurait pas lieu en délayant le ferment.

Voici le mode d'essai qui nous a semblé le meilleur :

Toutes nos solutions ont été faites à 1 p. 100. Lorsque le corps était insoluble dans ces proportions, nous agitions de manière à introduire dans la fermentation 1 p. 100 de la substance. Elles renfermaient 100 grammes de sucre de canne par litre, et pour 10 centimètres cubes nous ajoutions 1 gramme de levûre de Hollande presque sèche, comme on la trouve dans le commerce. Le sucre et la levûre étaient délayés en même temps dans le liquide. On notait le moment où le gaz se dégageait nettement et l'instant précis où il occupait un volume égal à celui du liquide. Un tube témoin servait de contrôle dans toutes les opérations.

Action des métalloïdes. — Le phosphore et le soufre sont sans action sur la fermentation. L'iode et surtout le brome et le chlore retardent la fermentation et l'arrêtent complétement si la solution est assez concentrée. Dans les conditions de nos expériences, l'eau iodée, non étendue et l'eau chlorée saturée étendue à 1/10 ont retardé la fermentation, mais après un certain temps, elle reprend en partie son activité.

Action des acides. — Les acides minéraux retardent en général la fermentation. L'acide azotique et l'acide chlorhydrique retardent la fermentation et l'empêchent même quelquefois complétement.

Avec l'acide sulfurique, tantôt la fermentation est à peine retardée, et tantôt au contraire elle l'est beaucoup. Cela dépend de l'activité du ferment. Il y a un obstacle à vaincre et soit que la levûre soit plus active, soit qu'on en augmente la quantité, on arrive facilement dans une solution d'acide sulfurique à 1 p. 100 à développer une très-belle fermentation.

L'acide phosphorique retarde très-peu la fermentation. Avec l'acide chromique la fermentation est lente. Cependant la liqueur se décolore et le dégagement du gaz devient très-régulier.

Parmi les acides végétaux, les acides tartrique, citrique, malique, succinique, tannique, gallique, n'ont aucune influence sur la fermentation ou la retardent à peine. L'acide lactique agit davantage. Pour l'acide acétique l'action est très-nette. Les acides formique, butyrique, valérianique, benzoïque, ralentissent encore plus la fermentation. — Enfin les acides sulfureux, iodique, picrique, phénique, oxalique et cyanhydrique, s'opposent très-énergiquement à la fermentation.

Les derniers acides présentant quelques particularités dignes d'attention, nous allons entrer dans de plus grands détails. L'acide valérianique et l'acide benzoïque gênent la fermentation, mais elle se fait très-bien en présence des benzoates et des valérianates. Les phénates et les picrates empêchent la fermentation. — En mettant dans notre solution 1 millième d'acide phénique, la fermentation est très-facile. L'acide oxalique même à la dose de 1/400 gène la fermentation, à 1/200 elle commence mais s'arrête bientôt. — La même solution d'acide oxalique à 1/100 qui s'oppose totalement à la fermentation, fermente presque aussi bien que le tube témoin quand elle a été saturée par la potasse.

Une solution de cyanure de potassium dosée et contenant pour 100 grammes 0^{gr},325 d'acide cyanhydrique, a fermenté très-lentement. La même solution placée dans des conditions identiques, mais saturée par l'acide sulfurique, a seulement dégagé quelques bulles de gaz, puis la fermentation s'est arrêtée. On voit que l'acide cyanhydrique agit davantage à l'état de liberté qu'à l'état de combinaison. Une solution d'acide cyanhydrique titrant 0^{gr},850 pour 100 grammes, n'a laissé dégager aucune bulle de gaz.

Dans un autre essai, j'ai pris une solution d'acide cyanhydrique au titre de 1^{gr},010 pour 100 grammes. J'ai mis à fermenter dans les conditions que nous avons indiquées : 1° la liqueur non étendue; 2° la liqueur étendue à moitié; 3° la liqueur étendue au quart; 4° la liqueur étendue au huitième. Dans la première et la deuxième la fermentation a été nulle, dans la troisième la fermentation a commencé nettement, mais s'est vite arrêtée, enfin dans la quatrième liqueur, qui contient 126 milligrammes d'acide cyanhydrique pour

100 grammes, elle continue, mais elle est très-peu active. De l'eau de laurier-cerise à 90 milligrammes d'acide pour 100 grammes, a assez facilement fermenté. L'acide cyanhydrique oppose donc à la fermentation une résistance très-grande, mais qui peut être vaincue quand les solutions ne sont pas trop concentrées.

L'acide sulfhydrique à la dose de 2 grammes et de 1 gramme par litre empêche la fermentation. A la dose de $0^{gr},50$ la fermentation se fait bien. L'hydrogène sulfuré n'est pas détruit.

L'acide sulfureux en solution à 1/2000 empêche complétement la fermentation. Des doses vingt fois plus élevées d'acide sulfureux combiné à l'état de sulfite de soude la laissent se produire.

Action des bases. — Les bases exercent sur la fermentation une action des plus manifestes. L'eau de chaux et l'eau de baryte arrêtent complétement la fermentation. En examinant plus particulièrement l'action de l'eau de chaux, on voit qu'elle colore la levûre en jaune. Si on l'étend de 3/4 d'eau distillée, elle ne colore plus la levûre et la fermentation s'établit très-facilement.

Action des sels. — Nous examinerons d'abord les sels à bases alcalines et alcalino-terreuses dans lesquels l'action spécifique, si elle existe, réside dans l'élément acide; puis nous passerons en revue, les composés métalliques proprement dits. Ainsi que nous l'avons dit précédemment, toutes nos solutions sont à 1 p. 100. La fermentation est en général un peu ralentie par l'addition des sels. Nous noterons comme nulle l'action des sels au contact desquels la marche du phénomène est très-nette et le retard très-faible.

Les *chlorures* de potassium, de sodium, de calcium et d'ammonium; les *bromures* de potassium, de sodium, de lithium; les *iodures* de potassium et de sodium; les *sulfocyanures*, les *cyanoferrures* et les *cyanoferrides*, n'ont aucune action sur la fermentation.

Le *monosulfure* de sodium retarde beaucoup la fermentation, mais le dégagement s'établit après quelques heures et devient assez rapide.

Avec les *polysulfures*, la fermentation est presque nulle.

Les *azotites* retardent, mais n'empêchent pas la fermentation.

Les *azotates*, les *chlorates* de soude et de potasse; les *sulfates* de potasse, de soude et de lithine; les *phosphates*, les *pyrophosphates*, les *sulfites*, les *bisulfites*, les *hyposulfites* et les *hypophosphites* de potasse, de soude, de chaux et de baryte ne produisent aucun effet appréciable.

Les *arséniates* et les *arsénites* retardent très-notablement la fermentation. Mais l'action des arsénites est beaucoup plus marquée.

Les *carbonates* de soude, de potasse, et le sesquicarbonate d'ammoniaque, les bicarbonates alcalins, le borate de soude, ne paraissent pas retarder la fermentation.

Dans quelques cas, la fermentation est un peu retardée par les *silicates*, mais dès qu'elle s'établit elle est aussi active que dans le tube témoin. Généralement la fermentation commence de suite, et le volume du gaz dégagé est le même ou diffère peu. Pour voir quelle était l'influence de l'alcali, j'ai rendu la solution des silicates de soude et de potasse absolument neutre au papier de tournesol, en saturant l'alcali par l'acide chlorhydrique.

Dans cette expérience particulière, les tubes à silicate ont dégagé plus de gaz que les tubes témoins.

Je suis donc porté à croire que le borate de soude et les silicates de soude et de potasse agissent par leur réaction alcaline et qu'ils ne sont doués d'aucune action spécifique particulière.

Le *permanganate de potasse* est décoloré. Ajouté en quantité suffisante, il empêche complétement la fermentation.

Sels métalliques. — Les *sels de baryte* et *de lithine* n'exercent aucune action.

L'*alun* et les *sels de manganèse* retardent la fermentation, mais ne l'empêchent pas.

Le *sulfate de protoxyde de fer* retarde un peu la fermentation, mais dans nos expériences le citrate et le lactate de fer ne l'ont pas gênée.

Le *chromate neutre de potasse* a retardé la fermentation; le *bichromate* l'a moins retardée.

Le *sulfate de nickel* a empêché la fermentation.

Les *sels de cobalt* et l'*émétique* n'ont aucune action.

Le *sulfate* et le *chlorure de zinc* ont eu peu d'action.

Le *sulfate de cadmium* a retardé très-notablement la fermentation.

L'*acétate de plomb* retarde beaucoup la fermentation, mais ne l'empêche pas; l'action du *nitrate de plomb* est moins grande.

Les *sels de cuivre* arrêtent complétement la fermentation, même à la dose de 1 millième. La levûre devient verte par suite de sa combinaison avec le sel de cuivre.

Le *bichlorure de mercure* à 1/100 et à 1/1000 arrête complétement la fermentation. Les *oxydes rouge et jaune de mercure* ont la même propriété.

Le *nitrate d'argent* à 1/100 et même à 1/1000 arrête la fermentation. L'argent est réduit à l'état métallique et la levûre se colore en noir.

Le *chlorure double d'or et de sodium* à 1/100 empêche la fermentation.

Sels d'acides organiques. — Les acétates et les tartrates de potasse, de soude et d'ammoniaque, ne gênent en aucune façon la fermentation. Une solution d'acétate de potasse à 1/20 fermente très-facilement.

Alcaloïdes organiques. — Le sulfate de strychnine a retardé un peu la fermentation. Le sulfate de quinine, le sulfate d'atropine et le chlorhydrate de morphine ont été à peu près sans action.

Produits divers. — La moutarde n'a eu aucune action, l'urée a occasionné un faible retard; la glycérine n'agit pas.

Le *chloral* a arrêté plusieurs fois la fermentation, mais en général elle est seulement retardée.

Dans mes expériences et toujours avec des liquides à 1/100, la créosote arrête complétement la fermentation.

Elle est très-faible avec le chloroforme, un peu plus active avec le sulfure de carbone, très-nette avec l'essence de térébenthine, et enfin seulement retardée avec l'éther sulfurique.

En se reportant aux notes qui précèdent, on peut grouper les substances anti-fermentescibles en cinq classes :

1° Les antifermentescibles par action modificatrice des globules de ferment : alcalis et acides concentrés, solutions concentrées de divers sels, chlorure de sodium, acétate de soude, sel ammoniac, acétate de potasse (Dumas);

2° Antifermentescibles par oxydation directe ou indirecte : permanganate de potasse, chlore, brome, iode;

3° Antifermentescibles par combinaison chimique proprement dite : sels de mercure, de cuivre et d'argent;

4° Antifermentescibles par influence du milieu (solutions acides et alcalines peu concentrées, mais s'opposant à la fermentation);

5° Antifermentescibles proprement dits : acide cyanhydrique, acide oxalique, chloroforme, acide sulfureux libre.

Je poursuis en ce moment d'autres expériences dans lesquelles la proportion de levûre est progressivement abaissée. J'espère ainsi préciser les différences qui existent entre les composés dont l'action sur le ferment paraît tout d'abord identique, et arriver à établir un tableau gradué de l'action de tous les corps sur la fermentation.

Sur l'azotite d'ammoniaque ; par M. Berthelot.

1. L'azotite d'ammoniaque solide n'a guère été étudié jusqu'à présent. Ayant eu occasion de préparer ce sel en quantité assez considérable pour mes expériences de thermochimie, j'ai observé divers faits qu'il peut être utile de faire connaître.

Je l'ai obtenu par double décomposition entre des solutions concentrées d'azotite de baryte parfaitement pur et de sulfate d'ammoniaque, en proportions strictement équivalentes. On opère à froid et l'on évapore la liqueur filtrée dans le vide sur la chaux vive, aussi rapidement que possible. Quoi que l'on fasse, l'opération dure plusieurs semaines et le rendement ne dépasse guère 30 à 40 p. 100 de la quantité théorique, à cause de l'altération spontanée du sel. Il faut évaporer complétement à sec, et conserver le sel solide dans une capsule exposée dans

le vide, au-dessus de la chaux vive, pour des raisons qui vont être dites.

2. On obtient ainsi un sel blanc, cristallin, mais élastique et tenace, qui se laisse rouler entre les doigts et qui adhère singulièrement aux parois des vases, à la façon du monochlorhydrate de térébenthine (pseudo-camphre artificiel). Il est parfaitement neutre aux réactifs, et sa composition répond exactement, d'après mes analyses, à la formule $AzO^4H.AzH^3$.

L'azotite d'ammoniaque est très-déliquescent.

3. Le sel sec se décompose très-lentement à la température ordinaire de l'hiver. En été, la décomposition marche plus vite. Chauffé vers 60 à 70°, au bain-marie, il demeure quelques instants sans changement apparent, puis il *détone* avec violence. Il détone également sous le choc du marteau. Ce sel doit donc être manié avec prudence. Sa décomposition dégage presque autant de chaleur que la nitroglycérine, ce qui explique les faits précédents. Chauffé peu à peu sur une lame de platine, il disparaît en un moment. Mais s'il est projeté en petite quantité sur la lame échauffée, il déflagre tout d'un coup avec une flamme livide.

Sa décomposition lente fournit de l'azote et de l'eau, sans changement dans la neutralité. Aussi ne doit-il pas être conservé dans des vases scellés à la lampe, lesquels ne tarderaient pas à faire explosion. Il ne doit pas être conservé davantage dans des flacons, même incomplétement clos par un bouchon de verre. En effet, l'eau qui résulte de la décomposition ne s'évapore pas d'abord, et elle finit par dissoudre l'excès du sel solide, ce qui a le double inconvénient d'altérer le sel sec et d'en accélérer la décomposition. C'est pour éliminer l'eau à mesure qu'il convient de garder le sel dans le vide sur la chaux vive.

4. Les solutions aqueuses et concentrées d'azotite d'ammoniaque se décomposent beaucoup plus vite à froid que le sel sec, opposition singulière et dont je ne connais pas l'explication. Aussi ces solutions agitées moussent-elles comme du vin de Champagne. Chauffées, elles dégagent aussitôt, comme on le sait, des torrents d'azote pur, sans perdre leur neutralité.

Au bout de deux mois, le sel dissous a disparu dans la li-

queur, à l'exception de quelques centièmes qui paraissent subsister presque indéfiniment, soit que la décomposition s'arrête à un certain degré de dilution, soit plutôt qu'elle devienne alors d'une lenteur extrême et toujours croissante. J'ai observé ces faits, et notamment l'instabilité plus grande des solutions concentrées, comparées au sel sec, en opérant dans des éprouvettes sur le mercure.

Dans des flacons à l'émeri, le sel sec se liquéfie à la longue, en se décomposant, et il ne reste à la fin qu'une solution très-faible d'azotite.

Quelques cristaux du sel, abandonnés à l'air libre dans une capsule de verre, tombent d'abord en déliquescence, puis ils dégagent des bulles d'azote. Au bout de quelques semaines tout a disparu, sauf quelques traces d'aiguilles d'azotate d'ammoniaque, préexistant dans l'azotite, ou formé pendant sa destruction spontanée, ce que je ne décide pas. Ce qui est certain c'est qu'il ne reste dans le vase aucune matière capable de précipiter l'azotate d'argent à la façon d'un azotite.

5. L'azotite d'ammoniaque solide peut être montré aisément et même probablement préparé en quantité par la réaction simultanée du bioxyde d'azote, de l'ammoniaque et de l'oxygène. On fait arriver les trois gaz secs dans une éprouvette refroidie, par de très-larges tubes qui ne pénètrent pas jusqu'au fond : on peut même mélanger à l'avance le bioxyde d'azote et l'ammoniaque, pour simplifier l'appareil. Ces trois gaz réagissent aussitôt; mais comme ils ne renferment pas l'eau nécessaire à la constitution de l'azotite d'ammoniaque, l'azote prend naissance simultanément :

$$AzO^2 + O + AzH^3 = Az^2 + 3HO$$
$$3(AzO^2 + O + AzH^3 + HO) = 3(AzO^4H, AzH^3).$$

Les deux réactions se développent, en effet, simultanément, mais le volume de l'azote recueilli est beaucoup plus grand que celui qui devrait se produire si toute l'eau disponible se changeait en azotite d'ammoniaque. Dans mes expériences, il représentait plus du double de la quantité théorique ; ce qui s'explique aisément à cause de la décomposition simultanée d'une portion de l'azotite. J'ai vérifié d'ailleurs, par l'analyse

complète des produits, qu'ils ne renfermaient pas une proportion sensible d'azotate.

Quoi qu'il en soit, l'azotite d'ammoniaque solide se condense en abondance dans les parties supérieures de l'éprouvette, où l'on fait réagir les gaz. Il offre l'aspect d'un sel cristallisé, en petites masses d'apparence cubique, mieux définies que lorsqu'on l'obtient par évaporation spontanée. Sa formation dans ces conditions est une jolie expérience de cours.

Action du brome sur l'acide bibromosuccinique. Acide tribromosuccinique; par M. Edme Bourgoin.

(2e mémoire) (1).

Dans un premier mémoire, j'ai démontré que lorsque l'on chauffe avec du brome l'acide bibromosuccinique, en présence de son poids d'eau environ, on obtient un carbure d'hydrogène bromé, l'hydrure d'éthylène tétrabromé. A l'état de pureté, ce corps cristallise en beaux prismes qui fondent à 54°,5. L'eau mère contenant parfois des traces d'un acide renfermant plus de brome que l'acide bibromosuccinique, j'ai repris l'étude de cette réaction. En faisant varier les conditions de l'expérience, j'ai obtenu l'acide tribromosuccinique, et j'ai découvert la relation qui rattache ce nouveau composé à l'acide bibromomaléique. Voici les faits.

I. L'acide bibromosuccinique, chauffé à sec avec du brome en tubes scellés, ne donne pas de réaction nette. L'attaque est à peu près nulle au-dessous de 200°. C'est ainsi qu'à la température de 190°, la plus grande partie du brome se retrouve à l'état de liberté à la fin de l'expérience.

II. Lorsqu'on ajoute dans les tubes une quantité d'eau égale au poids de l'acide, la réaction ne se complète guère que vers 180°. On obtient alors comme produit principal le carbure tétrabromé $C^4H^2Br^4$, tandis que l'eau mère, quoique très-acide, ne dépose presque rien par évaporation.

III. Les résultats sont différents lorsqu'on augmente la

(1) *Journal de pharmacie et de chimie*, t. XVII, p. 282, 1873.

proportion d'eau, la réaction pouvant dès lors être effectuée à une température d'autant plus basse que la quantité d'eau est plus considérable.

On obtient un résultat satisfaisant lorsqu'on chauffe en vase clos pendant 21 heures à 102-103° (1), le mélange suivant :

Acide bibromosuccinique.	7gr
Brome.	3cc
Eau.	30cc

A la fin de l'expérience, chaque tube contient : 1° un produit solide qui en occupe la partie inférieure ; 2° une eau mère acide qui renferme de l'acide tribromosuccinique et de l'acide bibromomaléique.

Le produit solide, plus ou moins consistant, n'a pas une composition définie. Épuisé par l'alcool faible à la température de 60°, il donne comme résidu insoluble de l'hydrure d'éthylène tétrabromé, tandis que le dissolvant s'empare d'une quantité variable d'acide bibromosuccinique que l'on peut recueillir à l'état cristallisé.

L'eau mère, fortement colorée en rouge par du brome, laisse déposer, après une légère concentration, de l'acide tribromosuccinique sensiblement pur :

Matière. 0,235. 0,441
Exigé pour la saturation, 52. 97,5 div. d'eau de baryte (2).
Équivalent. 351,4. 351,7
Théorie pour $C^8H^3Br^3O^8$. 355

0,5167 a donné 0,807 de bromure d'argent, soit 66,46 p. 100, au lieu de 67,6 exigé par la formule précédente.

La différence, assez faible du reste, que l'on observe entre la théorie et l'expérience, est due à l'existence, dans le produit analysé, d'un peu d'acide bibromé. Ceci tient à ce que, dans cette préparation, on se trouve en présence d'une double difficulté : si l'on ne chauffe pas suffisamment, il reste de l'acide bibromosuccinique non attaqué ; si l'on chauffe trop longtemps ou à une température trop élevée, on n'obtient plus que des

---

(1) Ce résultat a été obtenu au moyen du régulateur à mercure de Schloesing.

(2) 0,494 ($S^2H^2O^8$) exigent pour la saturation 392 div. d'eau de baryte.

produits de décomposition, c'est-à-dire de l'acide bibromomaléique, comme il sera dit plus loin, et de l'hydrure d'éthylène tétrabromé.

Lorsque le produit renferme seulement de l'acide bibromomaléique, on l'en débarrasse en le maintenant pendant quelques heures à une température un peu supérieure à 100°. Tel est le cas du produit dont je viens de donner l'analyse :

Matière desséchée à 120°.	0,528
Div. de baryte.	72
Équiv.	354,3

Obtenu à basse température, l'acide tribromosucciniquè paraît susceptible de retenir deux molécules d'eau; en effet, il [illegible]erd alors, au-dessus de 100°, 7 à 8 p. 100 de son poids, et, à [illegible]'analyse, il donne des chiffres qui s'accordent assez bien avec [illegible] formule

$$C^8H^3Br^3O^8.2H^2O^2.$$

Matière.	0,488
Acide carbonique.	0,237
Eau.	0,088

[illegible]ar la méthode de Carius, 0,244 a fourni 0,345 de bromure [illegible]gent. On déduit de là :

		Théorie.
C.	13,26	12,27
H.	2	1,8
Br.	60,16	61,38

[illegible]de tribromosuccinique se présente sous forme de minces lam[illegible] cristallines non hygrométriques, plus solubles dans l'ea[illegible]e l'acide bibromosuccinique. 100 parties d'eau à 17° diss[illegible]t :

Acide bibromosuccinique.	2,04
— tribromosuccinique.	7,68

Il e[illegible]luble dans l'alcool, mais il s'éthérifie si aisément qu'il c[illegible]ent d'éviter l'emploi de ce véhicule pour le faire cristall[illegible] Il faut se servir d'éther anhydre qui l'abandonne en fins [illegible]ux à l'évaporation spontanée.

Lorsq[illegible] le chauffe, il ne commence guère à s'altérer qu'au-d[illegible] de 180° sans entrer en fusion; vers 200°, il dé-

gage des vapeurs acides et disparaît ensuite sans laisser de résidu.

Les tribromosuccinates alcalins et alcalino-terreux sont solubles dans l'eau. Ils donnent avec l'azotate d'argent un précipité blanc, soluble dans l'acide azotique et dans l'ammoniaque, insoluble dans l'acide acétique. Chauffé sur une lame de platine, ce sel d'argent se détruit sans détonation.

La propriété la plus caractéristique de l'acide tribromosuccinique est celle-ci : lorsqu'on chauffe sa solution aqueuse au-dessus de 100°, il perd de l'acide bromhydrique et se transforme en un acide très-soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther, fondant à 110°, distillant sans altération, donnant avec l'azotate d'argent un précipité blanc qui détone avec une extrême violence sous l'influence de la chaleur ou même du choc; bref, cet acide possède les propriétés et la composition de l'acide bibromomaléique :

Mat.	0,545
Div. de baryte.	155
Équivalent.	273,4
Théorie pour $C^8H^2Br^2O^8$.	274

L'acide bibromomaléique a été obtenu par M. Kékulé, comme produit accessoire, dans les eaux mères de la préparation de l'acide bibromosuccinique (1). Il est facile maintenant, d'après ce qui précède, de se rendre compte du mécanisme de sa formation. En effet, une partie de l'acide bibromosuccinique d'abord formé se trouvant en présence du brome encore libre, il en résulte de l'acide tribromosuccinique; celui-ci ne pouvant subsister en présence de l'eau à une température élevée, perd de l'acide bromhydrique et se transforme en acide bibromomaléique

$$C^8H^3Br^3O^8 = HBr + C^8H^2Br^2O^8.$$

La même réaction a lieu dans la préparation de l'acide tribromosuccinique : l'eau mère, au sein de laquelle ce dernier s'est déposé, fournit toujours par une nouvelle concentration de l'acide bibromomaléique.

(1) M. Kékulé indique 112° pour le point de fusion. J'ai seulement trouvé 110°.

Il y a plus. Si l'on prolonge suffisamment l'action de la chaleur, on obtient seulement comme produit final le bromure $C^4H^2Br^4$:

$$C^8H^2Br^2O^8 + Br^2 = 2C^2O^4 + C^4H^2Br^4.$$

J'ai fait beaucoup d'essais pour éviter la formation de ces produits secondaires, de manière à limiter l'action à l'acide tribromosuccinique. En doublant la proportion d'eau, par exemple, on peut effectuer la réaction vers 80°, mais il faut chauffer pendant 150 heures environ pour faire disparaître tout l'acide bibromosuccinique. Chose remarquable, dans ces nouvelles conditions j'ai obtenu un rendement moins satisfaisant qu'en opérant à une température voisine de 100°. On n'arrive pas à un meilleur résultat en employant strictement la quantité de brome exigée par la théorie, soit 2 molécules de brome pour 1 molécule d'acide bibromosuccinique.

Pour abréger, je rapporterai seulement l'expérience suivante qui a été faite à une température inférieure à 100°, comprise entre 88-90° :

Acide bibromosuccinique.	7gr,4
Brome.	3cc
Eau.	60cc

Après 36 heures de chauffe, chaque tube contenait :

1° Du brome libre;

2° Un résidu non dissous constitué par de l'hydrure d'éthylène tétrabromé et par de l'acide bibromosuccinique;

3° Une eau mère qui a donné naissance, par une évaporation ménagée, aux dépôts suivants :

1er *dépôt*. Peu abondant.

Matière.	0,208
Div. de baryte.	65
Équivalent.	318

C'est un mélange d'acide bibromosuccinique et d'acide tribromé que l'on peut séparer en partie par de l'eau froide.

2e *dépôt*. Acide tribromé retenant encore une quantité notable d'acide bibromosuccinique.

Matière.	0,230
Div. de baryte.	67
Équivalent.	336

Lorsqu'on le reprend par de l'eau froide, la partie dissoute présente la composition de l'acide tribromosuccinique sensiblement pur :

Matière.	0,235
Div. de baryte.	65
Équivalent.	354

3e *dépôt*. Formé par un mélange d'acide tribromosuccinique et d'acide bibromomaléique. La dernière eau mère ne contient plus que de l'acide bibromomaléique :

Matière.	0,424
Div. de baryte.	120
Équivalent.	274,7

En résumé, lorsqu'on fait réagir le brome sur l'acide bibromosuccinique à une température voisine de 100°, et en présence d'une quantité d'eau suffisante, on obtient les trois corps suivants : 1° l'acide tribromosuccinique; 2° l'acide tribromomaléique; 3° l'hydrure d'éthylène tétrabromé.

Influence de la présence de l'azote dans la fibre textile sur la fixation directe des couleurs de l'aniline; par M. E. JACQUEMIN, professeur de chimie à l'École supérieure de pharmacie de Nancy.

Si la laine et la soie se teignent directement en couleurs d'aniline, sans qu'il soit nécessaire de passer par le mordançage, il n'en est pas de même du coton et de toute fibre textile d'origine végétale, qui ne sauraient s'unir aux matières colorantes sans l'intermédiaire des mordants.

On attribue cette manière d'être si différente de la laine et de la soie à la présence de l'azote dans les molécules qui composent ces fibres d'origine animale. Cette explication est traduite dans le langage usuel par l'expression d'animaliser le coton, pour indiquer qu'on lui a procuré à l'aide de l'albumine la propriété de s'unir à la fuchsine. Mais en réalité cette opinion, que l'on s'est donnée, ressemble plus à l'expression d'un fait pratique qu'à une démonstration sérieuse. Pour qu'il

y ait démonstration, il faut partir du coton, introduire de l'azote dans sa molécule, et parvenir ensuite à teindre sans recourir à des intermédiaires.

Il résulte de mes expériences que l'opinion générale ne manque pas d'une certaine justesse. J'ai en effet constaté que la pyroxyline, ou coton dans lequel l'azote a pénétré par action du mélange sulfurico-nitrique, se teint directement dans des dissolutions chaudes de fuchsine ou de bleu d'aniline, comme le font la laine et la soie. Le fulmicoton, en s'unissant à ces matières colorantes artificielles, ne perd rien de son extrême combustibilité.

En présentant ce résultat, je n'ai pas d'autre intention que de faire connaître une expérience de cours propre à servir de démonstration. Il est peu probable que l'on puisse tirer des applications de ce fait, parce que le coton, après sa conversion en collodion qui servirait d'intermédiaire et absorberait ensuite la couleur, deviendrait plus facilement combustible et donnerait des tissus dont l'usage offrirait quelque danger. Toutefois cet inconvénient serait infiniment réduit, si les fils de coton ainsi teints entraient simplement dans la contexture des tissus mixtes désignés sous le nom d'articles de Roubaix ou de Sainte-Marie-aux-Mines.

Il me reste à faire remarquer que la présence de l'azote dans un corps organique n'entraîne nullement d'une manière absolue la propriété de s'unir aux matières colorantes artificielles. Ainsi je ne suis pas parvenu à teindre de l'oxamide dans un bain de fuchsine porté à la température de 80°, et cependant l'oxamide n'est pas un composé saturé et insensible aux actions chimiques, puisque M. Williamson a pu réaliser sa combinaison avec le bioxyde de mercure.

J'aurai l'honneur de rendre compte des tentatives que je poursuis dans le but de reconnaître la part d'influence que peut apporter à ces phénomènes l'état moléculaire de l'azote, ou le mode de groupement des parties qui constituent la molécule.

Note sur la fabrication de l'éther méthylique;
par M. TELLIER, ingénieur civil (1).

L'éther méthylique (C^2H^3O) a été découvert par MM. Dumas et Péligot, en faisant réagir l'acide sulfurique sur l'alcool de bois ou méthylique.

Il est gazeux à la température ordinaire; à — 30°, il se liquéfie sous la pression atmosphérique ordinaire. Il est incolore, cependant la mobilité de ses vapeurs le laisse parfaitement distinguer du milieu dans lequel il s'échappe. Son odeur est agréable et rappelle celle de la pomme; sa flamme est vive et éclairante. Il se dissout dans l'huile qu'il ne décompose pas. Cette propriété est utile dans bien des cas, notamment dans les machines pour la production du froid où la même huile peut servir à lubréfier indéfiniment les pistons. Le caoutchouc n'est pas dissous par ce corps, ou du moins très-lentement; il peut donc être employé aux joints d'appareils destinés à le recueillir.

La densité de la vapeur d'éther méthylique est de 1,605, et à l'état liquide, elle est de 0,7117.

Voici le tableau des tensions de sa vapeur à diverses températures. Ces tensions ont été déterminées par M. Regnault.

— 30	0,76	0	2,60
— 25	0,94	+ 5	3 »
— 20	1,20	+ 10	3,50
— 15	1,40	+ 20	4,70
— 10	1,70	+ 25	5,50
— 5	2,10	+ 30	6,30

Les nombres qu'indique M. Regnault diffèrent un peu de ceux que j'ai trouvés. C'est ainsi qu'en plusieurs circonstances j'ai constaté que la température d'ébullition de l'éther méthylique à la pression ordinaire est de — 28 à — 30° suivant le degré de pureté de l'éther employé. A la Sorbonne, dans le laboratoire de M. Jamin, lors d'une expérience qui y fut faite

(1) M. Tellier, qui fabrique en grand à l'usine d'Auteuil, l'éther méthylique pour divers usages et notamment pour la fabrication de la glace et la conservation des viandes, a bien voulu rédiger cette note pour le *Journal de pharmacie et de chimie.*

sur un échantillon que j'y avais apporté, on trouva — 28° pour la température d'ébullition. C'est que l'éther n'avait pas été assez desséché ; aussi laissa-t-il, après l'évaporation complète, une petite quantité de liquide provenant de l'eau et de l'alcool entraîné.

Ces différences sont, du reste, peu sensibles pour la pratique, et adoptant au point de vue scientifique les chiffres de M. Regnault, je ne donnerai plus qu'à titre de renseignements les pressions que j'ai pu constater à de hautes températures à l'aide d'un bon manomètre métallique.

Voici les chiffres tels que les a donnés l'expérience :

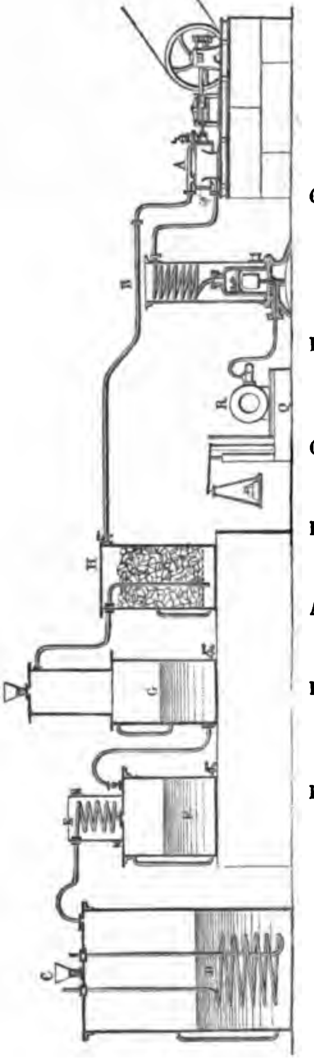
+ 41°	7 6/10
+ 44°	8 2/10
+ 47°	8 3/4
+ 68°	14 5/10
+ 72°	17 5/10

Le procédé, généralement employé pour la préparation de l'éther méthylique consiste à faire réagir par parties égales l'acide sulfurique sur l'alcool de bois.

On introduit le mélange dans une cornue, on chauffe légèrement, l'éther se dégage entraînant de l'acide carbonique, de l'acide sulfureux et diverses vapeurs empyreumatiques qui se produisent surtout au début de l'opération et qui tiennent à la nature de l'alcool employé. On se débarrasse de ces vapeurs en rejetant les premières parties de l'éther; quant à l'acide carbonique et à l'acide sulfureux, on les absorbe par la potasse qui dessèche en même temps l'éther et permet de le recueillir convenablement purifié.

Le procédé, tel qu'il est décrit dans les traités de chimie, ne donne pas de bons résultats. Il importe d'abord de faire le mélange d'acide sulfurique et d'alcool dans un vase à large ouverture comme une capsule ou une terrine. On verse l'acide d'abord, puis on ajoute l'alcool peu à peu en agitant constamment; sans cette précaution, l'acide sulfurique, en raison de sa densité, pourrait gagner la partie inférieure du vase et déterminer une explosion. C'est en opérant ainsi que j'ai reçu au visage 2 kilogrammes de ce mélange qui a failli me faire perdre la vue.

Le feu doit être ménagé ; la réaction à un certain moment devenant fort vive, il serait difficile de modérer l'opération, et



C Capacité contenant le mélange d'alcool méthylique et d'acide sulfurique destiné à la fabrication de l'éther méthylique. Ce mélange est maintenu à la température convenable par le serpentin D recevant un courant de vapeur d'eau.

E Serpentin conduisant une partie des vapeurs entraînées par le courant d'éther produit. Le produit de cette condensation est reçu dans le réservoir F.

G Laveur contenant une solution de potasse destinée à retenir les gaz acides qui se dégagent.

H Capacité contenant du chlorure de calcium destiné à sécher les vapeurs d'éther méthylique.

A Pompe de compression recevant les vapeurs d'éther méthylique séchées et les comprimant dans le condenseur B.

B Condenseur liquéfiant l'éther sous l'influence de la pression produite par la pompe A et d'un courant d'eau ordinaire passant autour du serpentin.

R Réservoir destiné à recevoir l'éther condensé. La bascule Q fait connaître la quantité d'éther qu'il contient.

une partie du mélange passerait dans le col de la cornue. La

température ne doit pas dépasser 125° à 128°. Il faut, par conséquent, placer dans la cornue un thermomètre afin de pouvoir enlever le feu au moment opportun. Au delà de 130° il y a décomposition de l'alcool, formation de charbon et production d'acide sulfureux et d'acide carbonique, tandis que le dégagement de l'éther cesse presque complétement.

Les données qui précèdent sont applicables à la production de l'éther en petites quantités; en grand elles doivent être complétées par quelques dispositions spéciales. (Voir la figure de la page 440.)

J'ai reconnu d'abord que le mélange, formé par parties égales d'alcool méthylique et d'acide sulfurique, n'était pas le plus favorable à la production abondante de l'éther. Il faut augmenter la proportion d'alcool. On cesse de l'ajouter au mélange lorsque le pèse-acide marque 34° à la température ordinaire.

L'alcool méthylique doit être employé aussi pur que possible, à 90° centésimaux au minimum et mieux à 95°, 96° ou 98°, quand on peut s'en procurer.

L'hydratation de l'alcool a une très-grande importance; en effet, lorsque la proportion d'eau est trop abondante, l'action de l'acide sur l'alcool est singulièrement affaiblie. On peut, il est vrai, en ajoutant de l'acide de Nordhausen, rendre l'action plus vive, mais c'est un moyen incertain et coûteux qu'il importe d'éviter. La pratique démontre que plus l'alcool est à haut titre, plus longtemps l'acide conserve sa puissance décomposante. En employant un excès d'alcool comme je le conseille, une certaine quantité de cet alcool se vaporise au début de l'opération. Il convient de faire passer ces vapeurs par un serpentin qui les condense; l'alcool peut être ainsi recueilli pour une opération ultérieure. Quant aux vapeurs non condensées, on leur fait traverser un laveur contenant une dissolution de potasse, de soude, ou de sucrate de chaux, qui retient la vapeur aqueuse, ainsi que les acides sulfureux et carbonique. De là on les fait passer dans un récipient contenant du chlorure de calcium qui les dessèche, sinon complétement, au moins assez pour la pratique industrielle. Enfin elles arrivent à une pompe de compression qui, les aspirant au fur et à mesure de leur production, les refoule dans un condenseur où elles se

liquéfient. De là elles se rendent dans un réservoir métallique suffisamment résistant placé sur une bascule. Lorsque le poids annonce que celui-ci contient une quantité déterminée d'éther, 25, 40 ou 50 kilogrammes, par exemple, on ferme les robinets du réservoir et celui du condenseur. On reçoit dans l'acide sulfométhylique le peu d'éther qui reste dans la conduite pour le soumettre plus tard à la distillation. On démonte alors le récipient, qui peut être expédié sur n'importe quel point du globe.

Pour ces expéditions, le robinet doit être enfermé dans une capsule en fonte solidement fixée au récipient par un joint étanche afin d'éviter le dégagement des vapeurs.

On pourrait liquéfier les vapeurs par leur propre pression sous l'influence de la chaleur, mais il est plus commode d'opérer comme je viens de l'indiquer.

Dans le but de rendre continue l'opération, j'avais d'abord rendu constante l'alimentation de l'alcool comme dans la fabrication de l'éther éthylique, mais au bout d'un certain temps l'opération ne marchant plus, l'alcool traversait la masse sans se décomposer. Lorsque l'opération a atteint 125°, je la laisse quelque temps entre 125 à 128°; je permets ainsi à tout l'éther formé de se dégager. Pour ne pas dépasser cette température dont j'ai signalé l'importance, il faut chauffer à la vapeur. Ce point atteint, le mélange, s'il était refroidi, pèserait 45°; il faut donc le ramener à 34°. Pour cela, j'introduis de nouveau à l'aide d'une pompe une quantité suffisante d'alcool; la capacité du vase distillatoire indique la proportion à employer. On chauffe alors de nouveau, et toutes les opérations décrites se reproduisent naturellement. En opérant ainsi, la même solution d'acide et d'alcool peut servir presque indéfiniment à la décomposition, et cela est important puisque, pour la former, il faut employer un volume d'alcool presque égal à celui de l'acide sulfurique, qui ne sert qu'à ramener l'acide de 66° à 45° (1).

---

(1) De 45 à 66° on ne produirait que du charbon, puisqu'au-dessus de 45° il faut dépasser la température de 130°, laquelle est le point maximum qu'on puisse atteindre sans décomposition moléculaire.

Il convient de faire remarquer que la décomposition de l'alcool méthylique est presque toujours accompagnée de production d'une matière bitumineuse. Cette matière, en se refroidissant, devient solide et couvre la surface du bain acide. En construisant l'appareil, il importe donc d'y ménager un trou de bras par lequel on puisse de temps en temps enlever le bitume produit et conserver ainsi l'appareil dans de bonnes conditions de fonctionnement.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

Sur l'isomérie du térébenthène et du térébène, au point de vue physique; par M. J. RIBAN.

Nous avons, dans de précédentes communications (1), fait connaître le térébène, ses principales propriétés, et établi son isomérie avec le térébenthène : ces deux corps ont un caractère commun, l'état liquide. On pouvait se demander si une telle dissemblance dans les propriétés chimiques entraînerait nécessairement une différence capitale dans les propriétés physiques des deux isomères. C'est pour résoudre cette question que nous avons procédé avec soin à la détermination de leurs constantes physiques.

J'ai indiqué précédemment la préparation du térébène, je n'y reviendrai pas; quant au térébenthène, on sait qu'il a été isolé à l'état de pureté par M. Berthelot, en distillant dans le vide la térébenthine brute, après saturation des acides qu'elle contenait. Nous nous sommes borné au fractionnement plus commode de l'essence de térébenthine du commerce, préalablement lavée avec des solutions alcalines. Cette substance bout pour la majeure partie, vers 160° et laisse un résidu notable de produits supérieurs; mais, par des distillations fractionnées toujours fort longues, on constate que le point d'ébullition s'abaisse de plus en plus, pour devenir fixe, toutes corrections

(1) V. *Journal de pharmacie et de chimie,* t. XVIII, p. 186 et 374.

faites, vers 156°,5. C'est là, d'après mes expériences effectuées avec grand soin, le point d'ébullition du térébenthène pur; il est inférieur à celui de 160°, donné autrefois par divers expérimentateurs. Si l'on examine alors au polarimètre les diverses parties du fractionnement définitif, on observe que ce sont les produits passant vers 156°.5 qui possèdent le pouvoir rotatoire maximum $[\alpha]j = -40°,32$. Ce pouvoir va en décroissant de plus en plus dans les portions recueillies au-dessus de cette température. C'est le carbure ainsi défini qui fut considéré comme propre aux déterminations ultérieures.

1° *Pouvoir rotatoire*

Du térébenthène.	$[\alpha]j = -40°,32$
Du térébène. . . . . :	Nul.

Le pouvoir rotatoire 40°,32 est inférieur à celui de 42°,3, donné par M. Berthelot. Cela devait être, car les expériences de ce savant établissent que les acides organiques faibles, contenus dans l'essence de térébenthine, modifient son pouvoir rotatoire, dès la température de 100°, en le diminuant, et c'est précisément dans ces conditions que se trouve placée l'industrie qui nous a fourni la matière première d'où nous avons retiré le carbure pur, lorsqu'elle extrait l'essence de la térébenthine brute commerciale. Nous nous sommes assuré, de plus, que les fractionnements successifs ne modifient pas le pouvoir rotatoire du carbure dont les acides ont été saturés par des alcalis : il suffisait de mesurer la déviation initiale du produit, puis de faire la somme des déviations des diverses parties des fractionnements; on retombait alors sur le pouvoir rotatoire initial. L'extrême sensibilité de l'appareil de M. Cornu nous a permis d'obtenir ce résultat.

2° *Point d'ébullition.* — Le point d'ébullition du térébenthène pur est situé vers 156°,5; celui du térébène, vers 156°. Une si minime différence est de l'ordre des erreurs d'expérimentation, qui peuvent être même plus considérables pour des carbures d'un fractionnement si difficile.

3° *Densité aux diverses températures.* — L'interpolation donne les densités du térébenthène et du térébène, de 20 en 20°, que nous mettons ici en parallèle :

Températures.	Densités. Térébenthène.	Térébène.	Différence.
0°	0,8767	0,8767	+ 0,0000
20	0,8601	0,8600	+ 0,0001
40	0,8436	0,8433	+ 0,0003
60	0,8270	0,8267	+ 0,0003
80	0,8105	0,8100	+ 0,0005
100	0,7939	0,7933	+ 0,0006

Ces résultats se confondent sensiblement, comme on le voit, et permettent de conclure, avec une grande probabilité, l'identité des coefficients de dilatation du térébenthène et du térébène.

4° *Indice de réfraction.* — Ces indices ont été déterminés pour quatre raies très-brillantes (d'un pointé très-facile, même dans une pièce éclairée) que l'on obtient en faisant jaillir l'étincelle d'induction entre deux électrodes de magnésium, chargés d'une trace de sel marin.

Raies.	Longueurs d'onde, d'après Thalèn.	Indices. Térébenthène.	Térebène.	Différence.
Rouge	0,00065618	1,4665	1,4645	+ 0,0020
Jaune	0,00058920	1,4697	1,4674	+ 0,0023
Verte	0,00051739	1,4740	1,4717	+ 0,0023
Bleue	0,00044810	1,4808	1,4784	+ 0;0024

Ces résultats se confondent sensiblement pour les deux carbures.

En résumé, il résulte de l'ensemble des déterminations ci-dessus que le térébenthène et le térébène, si dissemblables au point de vue chimique, ne diffèrent sensiblement, au point de vue purement physique, que par le pouvoir rotatoire, qui est relativement considérable pour le térébenthène, nul pour le térébène, si toutefois ce dernier a été convenablement préparé.

Nouvel appareil pour doser les tannins contenus dans les diverses matières astringentes employées dans la tannerie; par M. A. Terreil.

L'appareil que j'ai fait construire pour doser le tannin consiste en un tube de verre de $0^m,020$ de diamètre et d'environ

130 centimètres cubes de capacité, gradué en centimètres et demi-centimètres cubes : il se ferme à la partie supérieure avec un bouchon à l'émeri ; la partie inférieure est effilée et porte un robinet en verre; entre ce robinet et le zéro de la graduation se trouve un espace de 20 centimètres cubes, dans lequel on introduit une liqueur alcaline ; on peut donner à cet appareil des proportions plus grandes.

La solution alcaline que j'emploie est une solution de potasse caustique, contenant le tiers de son poids de cet alcali.

J'ai déterminé d'abord la quantité d'oxygène qu'un poids connu de tannin pur peut absorber dans l'appareil en prolongeant l'essai pendant vingt-quatre heures, j'ai reconnu que $0^{gr},100$ de tannin absorbent 20 centimètres cubes d'oxygène.

Ce point étant une fois déterminé, on opère de la manière suivante :

On réduit la matière astringente en poudre aussi fine que la nature de la substance le permet; on en pèse $0^{gr},100$ à $0^{gr},200$, que l'on enveloppe dans un peu de papier non collé.

D'autre part, on introduit la solution de potasse dans le tube jusqu'au zéro, en aspirant par le haut du tube la liqueur alcaline, dans laquelle on fait plonger l'extrémité effilée tout en ouvrant le robinet que l'on ferme ensuite ; on incline le tube et l'on fait glisser dans l'intérieur le papier contenant la substance pesée ; on ferme l'appareil et on le redresse pour faire arriver la matière dans la dissolution alcaline; on note la température et la pression, puis on agite le tube en le tenant par ses extrémités pour éviter l'échauffement de l'air.

Le liquide se colore immédiatement en jaune brun; on renouvelle de temps en temps l'agitation ; on plonge l'extrémité effilée du tube dans l'eau et l'on ouvre le robinet avec précaution ; il se produit une absorption; on referme le robinet lorsqu'on voit le liquide coloré descendre par la pointe effilée ; quelquefois, dans les premiers temps de l'opération, au lieu d'une dépression, on observe une dilatation de l'air du tube par suite de l'élévation de température que détermine la réaction chimique : si le liquide coloré sort par la pointe effilée, on ferme immédiatement le robinet.

Après vingt-quatre heures, l'opération est terminée; on plonge l'appareil en entier dans l'eau pour l'amener à la température ambiante, puis on ouvre le robinet, sous l'eau, pour déterminer l'absorption finale; cette absorption étant complète, on ferme le robinet, et on lit sur la graduation du tube la quantité d'oxygène absorbé, en tenant compte de la température et de la pression : sachant que 0gr,100 de tannin absorbent 20 centimètres cubes d'oxygène, il est facile alors d'apprécier la richesse en tannin de la matière analysée.

Si la substance à essayer est liquide ou en dissolution, on la pèse dans un petit tube bouché, que l'on introduit dans l'appareil, en le faisant glisser sur la paroi inclinée; il faut dans ce cas noter avec soin le volume que ce petit tube fait occuper au liquide alcalin, au-dessus du zéro, et en tenir compte dans l'observation de l'oxygène absorbé.

En traitant directement les substances astringentes réduites en poudre fine par une liqueur alcaline, comme je viens de le dire, on considère l'absorption de l'oxygène comme étant le résultat de l'action de l'alcali sur le tannin seul; cependant on sait qu'il existe dans les végétaux d'autres matières organiques qui possèdent également la propriété d'absorber l'oxygène en présence des alcalis, et dont il faudrait tenir compte s'il s'agissait de dosages d'une grande précision; mais, au point de vue industriel, la méthode que je propose donne des résultats analytiques suffisamment exacts.

Je donnerai ici en terminant quelques dosages de tannin contenu dans diverses matières employées en tannerie, et qui ont été faits par le procédé que je viens de décrire :

Écorce de chêne (tan), 7,20 p. 100; — Extrait sec de châtaignier, 61,26; — Kino jaune en poudre, 64,33; — Noix de Berrick en poudre, 42,19; — Gousses d'acacia, 40,48; — Cachou noir (gambier noir en bloc), 54,37; — Cachou jaune (gambier jaune en bloc), 77,34.

Note sur le palladium hydrogéné; par MM. L. Troost et P. Hautefeuille.

La remarquable propriété que possède le palladium d'absorber jusqu'à 982 fois son volume de gaz hydrogène, décou-

verte par Graham, a été d'abord présentée par ce chimiste comme un phénomène se rapprochant de la dissolution ou de la condensation, et pour lequel il a créé le terme *occlusion*.

Plus tard Graham a admis que le palladium forme avec l'hydrogène un alliage à « équivalents égaux ». Cette opinion est formulée dans le mémoire où il établit que la densité du palladium chargé de 800 à 900 volumes d'hydrogène est sensiblement inférieure à celle du métal pur, que la ténacité et la conductibilité électrique diminuent, comme dans le cas des alliages en général, et que le magnétisme augmente comme dans le cas d'une combinaison de palladium avec un métal très-magnétique.

Les conclusions de Graham ont été généralement acceptées bien que le maximum de 982 volumes d'hydrogène fixés ne corresponde, comme le remarque l'auteur lui-même, qu'à 0,772 d'équivalent d'hydrogène pour 1 équivalent de palladium ($H = 1$, $Pa = 106,5$).

M. Favre, dans un travail récent, a admis comme Graham que « l'hydrogène se fixe sur son équivalent de palladium », en se fondant sur ce que, dans les limites de son expérience, le métal, en absorbant des poids égaux d'hydrogène, dégage des quantités sensiblement égales de chaleur.

Nous allons établir que le phénomène est plus complexe qu'on ne l'avait supposé jusqu'ici.

Nous examinerons successivement les deux points suivants : L'hydrogène forme-t-il véritablement une combinaison avec le palladium ou se dissout-il simplement dans ce métal ? 2° Dans le cas où il y aurait combinaison, quelle est la formule du composé produit ?

C'est par l'étude des tensions que nous sommes arrivés à reconnaître la production simultanée d'un composé défini et d'une dissolution de gaz hydrogène.

Le palladium, saturé d'hydrogène au pôle négatif d'un voltamètre, était introduit dans un tube de verre communiquant, d'une part, avec un manomètre, et, d'autre part, avec une pompe de Sprengel, qui permet au début de faire le vide et ensuite d'expulser, dans le cours de l'expérience, des volumes déterminés de gaz.

Si l'on opère dans le voisinage de 100° en enlevant successivement des quantités croissantes de gaz, on obtient, avec le palladium fondu et le palladium en mousse, des résultats qui montrent : 1° que, tant que le volume de l'hydrogène fixe est supérieur à 600 fois le volume du palladium, la pression décroît très-rapidement à chaque soustraction de gaz hydrogène, ce qui est le caractère d'une combinaison, dès qu'il n'y a plus que 600 volumes de gaz, volume qui correspond à 1/2 équivalent d'hydrogène pour 1 équivalent de palladium. A partir de ce moment, le palladium hydrogéné se comporte comme une combinaison définie, susceptible de subir la dissociation et dont la tension ne dépend que de la température, à la manière du carbonate de chaux étudié par M. Debray.

Nos expériences établissent que le palladium forme avec l'hydrogène une combinaison définie dont la formule est Pa^2H. Cette combinaison une fois formée peut dissoudre du gaz hydrogène à la façon du platine et en quantité variable avec son état physique. Cette propriété du composé Pa^2H explique la différence des résultats numériques obtenus par Graham, suivant qu'il employait le palladium en fil ou en éponge.

Action de l'eau distillée sur le plomb;
par M. Is. Pierre.

J'ai fait passer un courant de vapeur d'eau dans un serpentin horizontal destiné à chauffer l'eau d'une caisse de fer-blanc; l'admission de la vapeur et la quantité d'eau contenue dans la caisse étaient combinées de manière à ne condenser qu'une partie de la vapeur, dont le reste s'échappait dans l'atmosphère.

Pour nettoyer le serpentin on fit passer de la vapeur pendant huit heures consécutives, puis on la fit circuler pendant trois jours de suite. L'eau condensée avait un aspect opalin laiteux, et laissait déposer de l'hydrocarbonate de plomb. On a recueilli ainsi 34 litres d'eau, qui, par filtration, ont donné $2^{gr},54$ d'hydrocarbonate de plomb, soit par litre $0^{gr},0747$.

L'eau filtrée, très-limpide, traitée par l'acide sulfhydrique, ne donnait que des signes douteux de la présence du plomb, tandis qu'elle devenait sensiblement louche par le carbonate d'ammoniaque.

J'ai évaporé, après filtration, 1 litre de cette eau traitée préalablement par le carbonate d'ammoniaque : j'en ai obtenu $0^{gr},00375$ de résidu plombeux, qui, cette fois, prenait, en présence de l'acide sulfhydrique, sa teinte habituelle.

Il résulte de là que l'eau condensée dans le serpentin de plomb, dans les conditions indiquées plus haut, contient au moins $0^{gr},07845$ d'hydrocarbonate de plomb par litre, sans compter le dépôt, non dosé, qu'a produit le carbonate d'ammoniaque entre les deux filtrations.

Lorsque le serpentin est ajusté de manière à produire une rétrogradation de vapeur, la quantité de plomb entraîné par l'eau, qui échappe à la rétrogradation, peut être beaucoup plus considérable encore.

Sur un procédé de dosage de l'acide phosphorique; par M. F. Jean.

En combinant l'emploi de l'acide citrique et celui de l'acétate d'urane, je suis arrivé à obtenir un procédé de dosage de l'acide phosphorique très-rigoureux, applicable dans la grande majorité des cas et d'une exécution prompte et facile.

Voici comment j'opère : la matière phosphatée est dissoute dans l'acide azotique et la solution, séparée par filtration des matières insolubles dans l'acide, est additionnée d'un léger excès d'ammoniaque, puis d'acide citrique qui dissout le précipité formé par l'ammoniaque et donne une solution acide, parfaitement limpide, que l'on fait bouillir quelque temps avec de l'acétate d'urane. Il se forme un précipité jaunâtre de phosphate ammoniaco-uranique, qui, recueilli sur un filtre, lavé à l'eau bouillante, desséché, calciné au rouge et pesé, renferme 20,04 p. 100 d'acide phosphorique. La liqueur filtrée, essayée avec le molybdate d'ammoniaque et les sels de magnésie,

ne produit plus de précipité, la séparation de l'acide phosphorique est donc complète.

Pour contrôler l'exactitude de ce procédé et m'assurer que la présence du fer, de la chaux, etc., n'influe pas sur la précision du dosage, j'ai fait bouillir pendant une demi-heure 1 décigramme de pyrophosphate de magnésie pur avec de l'acide azotique, et, après avoir ajouté à cette solution acide de la chaux, du fer, de l'alumine, de la silice, j'ai effectué le dosage de l'acide phosphorique en suivant la marche que je viens d'indiquer.

Le pyrophosphate employé pour le dosage renfermait $0^{gr},128$ d'acide phosphorique; j'ai obtenu $0^{gr},635$ de phosphate d'urane, correspondant à $0^{gr},127$ d'acide phosphorique.

En employant le molybdate d'ammoniaque et le dosage à l'état de pyrophosphate de magnésie, j'avais trouvé dans un phosphate natif 12,85 p. 100 d'acide phosphorique; par mon procédé j'ai obtenu 13 p. 100.

Ce procédé de dosage est donc rigoureux, et il ne laisse rien à désirer sous le rapport de la rapidité d'exécution; car la précipitation, la filtration et le lavage du précipité s'effectuent dans un temps très-court. C'est le seul procédé qui permette d'opérer *directement* le dosage de l'acide phosphorique en présence des bases; aussi convient-il particulièrement pour l'essai des matières phosphatées et des engrais.

Sur l'oxalurate d'éthyle et le cyanurate d'oxaméthane; par M. E. Grimaux.

En dirigeant des vapeurs d'acide cyanique dans de l'oxaméthane (oxamate d'éthyle) maintenue en fusion, on obtient un corps cristallisé présentant la composition de l'oxalurate d'éthyle, $C^5H^8Az^2O^4$; mais, voulant le transformer en d'autres dérivés oxaluriques pour m'assurer qu'il appartient bien à la série des urées oxaliques, j'ai constaté que ce corps n'est qu'un isomère du véritable oxalurate d'éthyle et doit être considéré comme un cyanate d'oxaméthane, $C^4O^3AzH^7$, COAzH, ou plutôt

comme un polymère, le cyanurate d'oxaméthane, $C^2O^2Az^2H^2$, $3(C^4O^3AzH^7)$.

Pour le préparer, on maintient en fusion, dans un bain d'huile chauffé à 130°, 5 grammes d'oxaméthane pure et sèche, et l'on y fait arriver les vapeurs cyaniques, produites par l'action de la chaleur, sur 3 grammes d'acide cyanurique. A mesure que l'acide cyanique est absorbé, l'oxaméthane se trouble, s'épaissit et finit par se solidifier presque entièrement. La réaction terminée, on reprend le contenu du ballon par 30 à 40 grammes d'eau bouillante, et la solution filtrée se remplit de fines aiguilles du nouveau composé. Quelquefois il est mélangé d'oxaméthane; pour le purifier, on le soumet à une nouvelle cristallisation dans l'eau bouillante, l'oxaméthane étant le plus soluble des deux corps.

Le cyanurate d'oxaméthane renferme $C^2O^2Az^2H^2$, $3(C^4O^3AzH^7)$; il est en aiguilles brillantes, fragiles, enchevêtrées en masses légères; il est presque insoluble dans l'eau froide, soluble dans près de trente fois son poids d'eau bouillante. Par l'action de la chaleur, il commence à entrer en fusion pâteuse entre 155 et 160°; plus fortement chauffé, il se détruit en donnant des vapeurs cyaniques et un sublimé cristallin qui se dépose sur les parois du tube. Soumis à une ébullition de quelques minutes avec un lait de chaux, il se décompose, et la solution fournit par le refroidissement des prismes durs et brillants d'un sel de calcium, présentant l'aspect de l'oxamate; le dosage de la chaux du produit séché à 140° a donné des chiffres correspondant à ceux qu'exige l'oxamate de calcium.

Ses solutions précipitent en blanc par l'ammoniaque, par l'eau de baryte, et la liqueur ammoniacale filtrée précipite par l'azotate d'argent. La constitution du cyanurate d'oxaméthane a été établie d'après l'examen des précipités fournis par l'ammoniaque et par l'eau de baryte.

Le premier n'est autre que de l'oxamide; c'est une poudre blanche, insoluble dans l'eau froide, soluble dans une grande quantité d'eau bouillante, et dont la solution aqueuse donne à l'ébullition un précipité de sous-oxalate de plomb, par l'addition d'acétate de plomb ammoniacal. Traitée par la potasse, elle dégage du gaz ammoniac, et la liqueur neutralisée par

l'acide acétique précipite abondamment le chlorure de calcium. Ces caractères sont ceux de l'oxamide; ils ont été confirmés par un dosage de carbone et d'hydrogène.

Le précipité que donne l'eau de baryte dans la solution du cyanurate d'oxaméthane est du cyanurate de baryum : en effet, décomposé par l'acide acétique, il laisse un résidu blanc, insoluble ou peu soluble dans l'eau froide, présentant les propriétés suivantes, caractéristiques de l'acide cyanurique. Chauffé dans un tube, il se décompose entièrement en donnant des vapeurs d'acide cyanique; il se dissout dans l'eau bouillante et cristallise par le refroidissement en prismes brillants, devenant opaques et s'effleurisant par la dessiccation. Ses solutions ammoniacales précipitent l'azotate d'argent et le chlorure de baryum. Dissous dans un excès de soude caustique, il donne une liqueur limpide qui se trouble à l'ébullition; enfin il forme un précipité violet, adhérant aux parois du tube, dans la solution du nitrate de cuivre ammoniacal.

On voit que le dédoublement de ce composé, en oxamide et cyanurate d'ammonium par l'ammoniaque, ne laisse aucun doute sur sa nature et en fait du cyanurate d'oxaméthane. Le premier produit de l'action de l'acide cyanique sur l'oxaméthane (cyanate d'oxaméthane), au lieu de se convertir en une urée isomère, se polymérise comme le font souvent les composés cyaniques.

J'ai comparé ce corps au véritable *oxalurate d'éthyle*, que l'on obtient facilement en chauffant deux heures à 100°, en vase clos, de l'iodure d'éthyle avec de l'oxalurate d'argent, et reprenant le produit par l'eau bouillante; il cristallise en aiguilles très-fines présentant au microscope le même aspect que le cyanurate d'oxaméthane, mais formant après dessiccation des masses légères, formées d'aiguilles flexibles et soyeuses, d'un aspect bien différent de celui des aiguilles fragiles et brillantes de son isomère.

L'oxalurate d'éthyle n'est troublé ni par l'ammoniaque, ni par l'eau de baryte. Avec l'azotate d'argent, en présence de l'ammoniaque, il donne un précipité gélatineux. Chauffé dans un tube ouvert, il se décompose comme le cyanurate avec production d'acide cyanique et d'un sublimé blanc.

Je pense obtenir le cyanate d'oxaméthane, se convertissant en oxalurate d'éthyle, en laissant une solution éthérée d'acide cyanique en contact avec l'oxaméthane.

Sur les propriétés des diverses variétés de phosphore rouge; par MM. Troost et Hautefeuille. — Le phosphore rouge, préparé à 265°, se présente en masse d'un rouge magnifique, à cassure vitreuse. Obtenu à 440°, il est orangé, sa cassure est terne et grenue. Au-dessus de 500°, il a une couleur gris violacé très-vif. Préparé à 580°, il a une cassure conchoïde et il cristallise.

La densité et la chaleur de combustion varient d'une manière continue dans les échantillons formés à des températures graduellement croissantes. Les chaleurs de combustion ont été fixées au moyen du calorimètre à mercure, en attaquant la matière réduite en poudre par une dissolution d'acide iodique assez concentrée pour rendre l'attaque complète et convertir tout le phosphore en acide phosphorique.

Le phosphore rouge préparé à 265°, et maintenu à cette température pendant 650 heures, a pour densité à zéro 2,148; sa chaleur de combustion est supérieure de 320 calories par gramme à celle du phosphore rouge cristallisé.

Le phosphore rouge obtenu en chauffant du phosphore blanc pendant 540 heures à 360°, a pour densité 2,19 et sa chaleur de combustion est supérieure de 298 calories à celle du phosphore rouge cristallisé. Préparé à 500°, le phosphore rouge a pour densité 2,293 et une chaleur de combustion encore supérieure à celle de la variété cristallisée.

Le phosphore rouge cristallisé a pour densité 2,34 et il dégage 5272 calories par gramme.

Les propriétés du phosphore rouge varient donc avec la température à laquelle on le prépare. Ce corps ne présente des caractères bien définis que lorsqu'il est cristallisé.

Recherches sur l'isomérie symétrique et sur les quatre acides tartriques; par MM. Berthelot et Jungfleisch. —

On connaît la découverte par M. Pasteur des quatre acides tartriques isomères, l'acide droit, l'acide gauche, l'acide neutre (paratartrique ou racémique) et l'acide inactif, types généraux de l'isomérie symétrique. On sait aussi que M. Jungfleisch a préparé ces quatre acides en grande quantité et qu'il a pu former les deux acides tartriques, doués du pouvoir rotatoire, au moyen de composés artificiels, tels que le gaz oléfiant, susceptibles d'être obtenus eux-mêmes par la synthèse de leurs éléments.

Les auteurs ont mesuré par les méthodes thermiques le travail qui s'accomplit dans la combinaison de l'acide tartrique droit avec l'acide tartrique gauche, pour constituer l'acide racémique. M. Pasteur a montré que cette combinaison s'effectue lorsqu'on mêle les solutions concentrées des deux premiers acides : l'acide racémique cristallise aussitôt, non sans dégagement de chaleur. Mais quelle est exactement la cause de cette production de chaleur? C'est ce que cette expérience ne décide pas.

Les auteurs ont déterminé la chaleur de solution de l'acide tartrique droit, de l'acide tartrique gauche, de l'acide racémique et de l'acide tartrique inactif. Ils ont cherché ensuite la chaleur mise en jeu lorsque les acides tartriques droit et gauche se combinent pour former de l'acide racémique. Il résulte de leurs recherches :

1° Que l'union de l'acide tartrique droit avec l'acide gauche pour former l'acide neutre, sous la forme solide, dégage $+4°,43$;

2° Que le mélange des deux acides dissous dégage seulement $+0°,12$;

3° Qu'il paraît probable que ces deux acides demeurent presque entièrement séparés dans leurs dissolutions étendues et que l'eau décompose en grande partie l'acide neutre en ses deux composants actifs.

Sur les poussières atmosphériques; par M. Tissandier. — L'appareil dont s'est servi l'auteur pour déterminer le poids des poussières en suspension dans l'air se compose d'un aspirateur à eau qui fait passer l'air extérieur, bulle à bulle, à travers

un tube à boules de Liebig, contenant de l'eau chimiquement pure, et à travers un tube en U renfermant un tampon de coton-poudre. L'aspirateur, exactement jaugé, permet de connaître le volume de l'air aspiré. Les poussières sont retenues dans l'eau distillée que l'on évapore ensuite à siccité dans une capsule de platine tarée. Le poids des poussières contenues dans un mètre cube d'air à Paris a été de $0^{gr},006$ après une pluie abondante de la veille, de $0^{gr},023$ après huit jours de sécheresse en été, et de $0^{gr},006$, $0^{gr},007$ et $0^{gr},008$ dans des conditions atmosphériques normales.

M. Tissandier a trouvé que les poussières atmosphériques sont composées de 25 à 34 p. 100 de matières organiques brûlant avec éclat et de 75 à 66 de matières minérales. Il a analysé de la poussière recueillie à 60 mètres de hauteur, dans une des tours de Notre-Dame, où personne n'avoit pénétré depuis plusieurs années, et il a obtenu les résultats suivants :

Matières organiques très-combustibles.	32,265
Matières minérales solubles dans l'eau (chlorures et sulfates alcalins, nitrate d'ammoniaque)	9,220
Matières minérales solubles dans l'acide chlorhydrique; sesquioxyde de fer, 6,120; carbonate de chaux, 15,940; carbonate de magnésie, phosphates, alumine, etc., 2,121.	24,181
Silice.	34,334
	100,000

Recherches sur la formation du superphosphate de chaux; par M. Kolb. — On admet généralement aujourd'hui que la formation des superphosphates a lieu par la réaction suivante :

$$PhO^5, 3CaO + 2(SO^3, HO) = PhO^5, CaO, 2HO + 2CaO, SO^3,$$

mais M. Kolb croit que les choses ne se passent pas aussi simplement.

Si l'on prend, comme on le fait dans la pratique,

$$PhO^5, 3CaO + 2(SO^3Aq),$$

on constate par l'analyse que la présence de l'acide phosphorique libre, d'abord très-considérable, va sans cesse en dimi-

nuant, tandis que celle du phosphate acide de chaux, insignifiante au début, suit une marche croissante et inverse de celle de l'acide phosphorique libre. Il se forme donc d'abord de l'acide phosphorique, et ce n'est que peu à peu que celui-ci se transforme en phosphate acide. Si l'on triple la formule

$$2(SO^3Aq) + PhO^5, 3CaO,$$

on aura :

$$6(SO^3Aq) + 3(PhO^5, 3CaO) = 6CaO, SO^3 + Aq + 3PhO^5, 3CaO.$$

C'est, pour M. Kolb, la seule manière d'expliquer les 49 pour 100 de l'acide phosphorique total qu'on trouve à l'état de liberté quelques instants après le mélange.

La formation d'un superphosphate se composerait donc de deux phases : 1° mise en liberté des deux tiers de l'acide phosphorique ; 2° attaque du phosphate tribasique, resté intact, par l'acide libre formé dans la première phase.

Sur quelques propriétés endosmotiques de la membrane de la coque des œufs d'oiseaux; par M. GAYON. — En prenant quelques précautions, on peut détacher la membrane double qui enveloppe le contenu des œufs et la séparer sur toute son étendue, sans produire la moindre déchirure. M. Gayon a observé que cette membrane possède un pouvoir endosmotique considérable, mais elle ne permet la diffusion que dans un sens. L'endosmose est rapide et énergique de la surface extérieure à la surface intérieure; elle est preque nulle de l'intérieur à l'extérieur.

L'auteur a pris deux endosmomètres de Dutrochet parfaitement semblables. Il a fermé l'un d'eux avec une portion de membrane récemment détachée de la coque en mettant extérieurement la face externe, puis il a fermé l'autre avec une autre portion de la même membrane en mettant la face externe à l'intérieur. Il a placé ensuite une même dissolution sucrée dans les deux tubes et il a fait plonger ceux-ci au même instant dans de l'eau distillée : le niveau du liquide s'est immédiatement élevé dans le premier appareil, tandis qu'il est resté stationnaire dans le second. Dans une expérience, l'ascension du liquide, après avoir plongé l'appareil dans l'eau pure, a été de

10 centimètres pendant la première demi-heure, de 10 centimètres pendant la deuxième et de 11 centimètres pendant la troisième. Avec l'appareil à membrane retournée, l'ascension dans le tube a été seulement de quelques millimètres.

M. Gayon a fait la même expérience avec les tubes dont s'est servi M. Dumas dans ses recherches sur la fermentation alcoolique; il a substitué au collodion la membrane de la coque, il a introduit dans l'un des tubes de l'eau sucrée pure et dans l'autre de l'eau sucrée en fermentation ou de l'eau de levûre. En opérant ainsi, il a trouvé que la membrane de la coque se laisse facilement traverser par le ferment azoté soluble qui a la propriété d'intervertir le sucre de canne. L'eau sucrée réduisait la liqueur cupropotassique de Fehling.

L'auteur se propose de continuer l'étude de ces faits, qui ont une importance physiologique incontestable.

De l'action de l'ammoniaque sur l'acétone; par MM. Oechsner et Pabst. — M. Vincent a signalé la présence de la méthylamine et de l'aldéhyde dans l'acide pyroligneux brut (1), et il explique la formation de ces corps par l'action de l'ammoniaque sur l'acétone pendant les distillations.

Le dédoublement de l'acétone en aldéhyde et en méthylamine sous l'influence de l'ammoniaque ne paraissant pas probable, les auteurs ont répété l'expérience de M. Vincent en faisant réagir l'ammoniaque sur l'acétone parfaitement pures l'une et l'autre.

On a préparé deux mélanges d'acétone et d'ammoniaque contenant, l'un 1 partie d'acétone pour 3 parties d'ammoniaque, l'autre 1 1/2 d'ammoniaque pour 1 partie d'acétone. On a chauffé ces liquides pendant quatres jours au bain-marie et à 100° dans des matras scellés à la lampe. Le liquide avait une forte odeur ammoniacale, mais on n'a pas remarqué d'odeur de marée; il a réduit partiellement à froid l'azotate d'argent et a donné à chaud un miroir. Additionné d'acide sulfurique étendu, on l'a distillé au bain-marie en recueillant les premières portions dans un ballon entouré de glace. On n'y a pas

(1) *Journal de pharmacie et de chimie*, t. XVII, p. 101 et t. XVIII, p. 449.

trouvé d'aldéhyde. Le résidu de la distillation a été sursaturé par la potasse et distillé; les produits alcalins qui se dégageaient ont été condensés dans l'acide chlorhydrique. Ce résidu ne contenait que du sel ammoniac.

Il résulte de ces recherches : 1° que dans l'action de l'ammoniaque sur l'acétone il ne se forme pas traces d'aldéhyde et de méthylamine; 2° que le produit de la réaction de ces deux corps l'un sur l'autre, connu depuis longtemps, n'est autre que l'acétonine de M. Staedeler.

Sur le bleu égyptien; par M. DE FONTENAY. — Les échantillons de bleu antique que M. de Fontenay a examinés provenaient, les uns des ruines romaines d'Autun, les autres de l'oppidum gaulois du mont Beuvray (Saône-et-Loire).

La substance se présente sous forme de petits fragments ronds de la grosseur d'une bille d'écolier, à texture cellulaire, rudes au toucher et s'écrasant facilement sous le pilon du mortier. Sa poussière est d'un beau bleu turquoise, mais la teinte perd beaucoup de son intensité par le broyage. A la loupe, on distingue, semés çà et là, de petits grains blancs de silice non combinée. Au chalumeau, la matière produit les réactions du cuivre. L'analyse quantitative d'un fragment a donné p. 100 les nombres suivants : silice 70,25, oxyde de cuivre 16,44, fer et alumine 2,36, chaux 8,35, soude 2,83.

En chauffant un mélange intime de 70 de sable blanc, 15 d'oxyde noir de cuivre, 25 de craie, 6 de carbonate de soude sec, on obtient, au bout d'un temps suffisant d'exposition au feu, une fritte bleue tout à fait analogue à l'azur des anciens; mais la conduite du feu demande certaines précautions souvent difficiles à observer dans les laboratoires.

Recherches expérimentales sur l'influence que les changements dans la pression barométrique exercent sur les phénomènes de la vie; par M. BERT. — Dans une des notes successives que M. Bert a publiées sous ce titre, il disait pour la diminution de pression, *le mal des montagnes*, *le mal des aérostats*, si les aéronautes veulent monter plus haut qu'ils ne l'ont fait jusqu'ici, ils le pourront à la condition

d'emporter avec eux un petit ballon plein d'oxygène, auquel ils auront recours lorsqu'ils souffriront trop de la raréfaction de l'air. Il a fait depuis de nouvelles expériences qui confirment cette opinion.

Le 20 mars dernier, à deux heures trente-sept minutes, M. Bert se plaça dans son grand appareil à décompression. Sous l'influence des pompes, à trois heures dix minutes, il se trouva à 450 millimètres et se maintint jusqu'à quatre heures vingt minutes entre cette pression et celle de 408 millimètres, valeurs correspondant à des hauteurs de 4,100 à 5,100 mètres; il remonta alors à la pression normale de 759 millimètres, qu'il atteignit à quatre heures quarante-cinq minutes.

En arrivant à 45 centimètres, il commença à éprouver les symptômes du *mal des montagnes;* c'étoit un sentiment de lourdeur et de faiblesse, avec fatigue de la vue; indifférence générale et paresse de l'esprit. Ces symptômes allèrent en augmentant jusqu'au moment de la décompression. Au moment où il atteignait une dépression correspondant au niveau du mont Blanc, ayant levé la jambe droite, elle fut prise de tremblements convulsifs. La face était un peu congestionnée et la capacité respiratoire, mesurée au spiromètre, avait baissé de 17 à 12.

M. Bert avait pris avec lui un petit ballon plein d'oxygène presque pur. Quand il fut arrivé à 43 centimètres avec un malaise bien manifeste, il fit une inspiration d'oxygène. Le pouls, qui était monté à 84, tomba immédiatement à 71. La même expérience fut renouvelée dix fois, et à chaque fois le même résultat se produisit. Chaque inspiration d'oxygène était accompagnée d'un éblouissement fort désagréable, mais *le mal des montagnes* disparaissait pour revenir en même temps que le pouls remontait.

Dans une ascension scientifique à grande hauteur exécutée le 22 mars 1874, MM. Croce-Spinelli et Savel ont fait des inspirations de deux mélanges formés, l'un de 40 p. 100 d'oxygène et de 60 d'azote, l'autre de 70 p. 100 d'oxygène et de 30 d'azote. Pendant l'absorption de ces gaz, M. Croce-Spinelli se sentait renaître, et, après une dizaine d'inspirations, il pouvait se lever, causer gaiement, regarder le sol avec attention et

faire les observations délicates. L'esprit était précis et la mémoire excellente. Ils n'eurent ni l'un ni l'autre ces saignements du nez, des lèvres et des oreilles dont s'était plaint Gay-Lussac. Le front, par instants, semblait serré comme dans un étau, mais une inspiration d'oxygène faisait disparaître cette sensation douloureuse. Vers 4.000 mètres, à —7°, M. Sivel fut pris d'un tremblement très-fort et d'un malaise extrême. Ce malaise disparut complétement à 2,500 mètres. P.

REVUE PHARMACEUTIQUE.

Sur la combinaison de la chaux et de la glycérine; par M. CARLES. — Un litre d'eau distillée dissout environ $1^{gr},25$ de chaux, et l'on sait que si le liquide renferme du sucre, il s'en dissout une plus grande quantité.

M. Carles a reconnu que la glycérine possédait, comme le sucre, la propriété de faciliter la dissolution de la chaux dans l'eau; ainsi il a constaté que par l'addition de 100 grammes de glycérine 1,000 grammes d'eau distillée pouvaient dissoudre $3^{gr},58$ de chaux, c'est-à-dire une quantité double de cette substance.

Si l'on porte l'addition de la glycérine à 200 grammes et au-dessus, la proportion de chaux entrée en dissolution augmente encore très-sensiblement. Mais à partir de ce chiffre, M. Carles a observé qu'elle est en proportion irrégulièrement inverse de la quantité de glycérine ajoutée. Cela paraît être dû à ce que l'union de la glycérine avec la chaux, combinaison très-soluble dans l'eau, est au contraire peu soluble dans la glycérine elle-même.

Lorsque le liquide renfermait 400 grammes de glycérine par litre, la combinaison de la glycérine avec la chaux communiquait à la liqueur une lactescence de plus en plus opaque, et tandis que la chaux indissoute se précipitait rapidement ou restait sur les filtres, la combinaison glycérino-calcaire restait fort longtemps en suspension et passait même à travers les filtres.

Ces solutions paraissent susceptibles de quelques applications : 1° Au point de vue chimique, elles pourront remplacer avantageusement, comme liqueurs alcalines, les solutions altérables de sucrate de chaux employées dans l'acidimétrie. 2° Au point de vue pharmaceutique, elles permettront de simplifier le procédé de préparation du liniment oléocalcaire et d'obtenir un produit supérieur. Le Codex prescrit, en effet, d'agiter 1/10 d'huile douce d'amandes avec 3/10 d'eau de chaux et de séparer le savon calcaire au moyen d'un entonnoir à robinet. Si, au lieu d'eau de chaux ordinaire, on emploie parties égales de chaux glycérinée à 10 p. 100, on évite l'opération désagréable de la décantation, car on obtient, par simple agitation, un savon calcaire bien consistant et qui, même au bout de plusieurs semaines, n'a rien perdu de sa parfaite homogénéité, sans avoir ranci. 3° Au point de vue thérapeutique, l'action de la glycérine dans cette préparation du savon calcaire, paraît constituer un excellent adjuvant. (*Un. pharm.*)

Sur la falsification de la cire d'abeilles; par M. L. Donath. — Cette cire se falsifie surtout à l'aide de matières jouissant de propriétés à peu près identiques, telles que la paraffine, le suif, l'acide stéarique, la cire du Japon, la résine; on n'emploie que très-rarement des matières pulvérulentes, comme la céruse, la craie, qui sont trop faciles à reconnaître et à déterminer.

La matière la plus employée pour falsifier la cire serait, d'après M. Donath, la paraffine. On peut en ajouter jusqu'à 20 p. 100 sans que cette addition influe sensiblement sur certaines propriétés physiques de la cire.

On ne connaît pas encore de réaction chimique pour déceler la paraffine en présence de la cire. Landolt a proposé l'acide sulfurique fumant : la cire se carbonise, la paraffine reste intacte ; cependant, d'après les expériences de M. Breitenlohner et celles de M. Donath, la paraffine est attaquée peu à peu par l'acide sulfurique fumant à 106° avec production d'acide sulfureux.

Du reste, ce procédé ne peut s'appliquer pour reconnaître de petites quantités de paraffine dans la cire. Si l'attaque par

l'acide sulfurique est insuffisante, on obtient une masse huileuse dans laquelle la paraffine ne se sépare pas; si, au contraire, l'attaque a été trop énergique, on a une masse charbonneuse dans laquelle on ne reconnaît que très-difficilement les gouttes de paraffine. Ce procédé n'est donc applicable qualitativement que pour des cires contenant beaucoup de paraffine.

La résine blanche ne peut être employée que pour falsifier la cire jaune, et même, dans ce cas, l'addition de 7 à 10 p. 100 influe sur la couleur. En chauffant une cire contenant 5 à 10 p. 100 de résine vers 110°, on reconnaît facilement l'odeur de la térébenthine. La résine se dissout dans l'acide nitrique avec dégagement de vapeurs rouges; l'eau précipite de cette solution une substance floconneuse jaune qui se colore en rouge sang par l'ammoniaque.

On peut ajouter plus de 10 p. 100 de suif, d'acide stéarique ou de cire du Japon à la cire ordinaire sans altérer visiblement ses qualités.

Pour constater la présence de l'acide stéarique, on fait bouillir l'échantillon pendant trois quarts d'heure avec vingt fois son poids d'alcool, on laisse refroidir pendant plusieurs heures, on filtre, on ajoute de l'eau; alors l'acide stéarique, qui était resté en solution, se précipite.

On opère de même pour le suif. L'acétate de plomb en solution alcoolique donne un précipité dans le cas de la stéarine; tandis que, dans celui du suif, on n'obtient que quelques flocons jaunâtres.

Pour constater la présence du suif, on peut encore mettre la glycérine en évidence en se basant sur la propriété qu'a ce corps de dissoudre l'hydrate d'oxyde de cuivre ou de fer en présence de la potasse. On saponifie environ 25 grammes de la cire à analyser, en la traitant par une solution concentrée de potasse; on précipite par l'acide sulfurique faible, on sépare par filtration la cire et les acides gras précipités. On neutralise la liqueur filtrée par le carbonate de baryte, on filtre et l'on évapore, et l'on reprend par l'alcool qui laisse par évaporation la glycérine. Une addition de sulfate de cuivre et de potasse donne une coloration bleue.

On peut, pour étudier une cire, opérer comme il suit : on

prend une petite quantité de la matière suspectée et on la traite par une solution bouillante concentrée de carbonate de soude cinq minutes environ : 1° Si l'on a une émulsion qui subsiste après refroidissement, c'est que la cire contient de la résine, du suif, de la stéarine ou de la cire du Japon. 2° La cire surnage, après refroidissement, la liqueur légèrement jaunâtre ; dans ce cas, la cire est pure ou renferme de la paraffine.

Dans le premier cas, si l'on faisait bouillir pendant quelques minutes la cire avec une solution moyennement concentrée de potasse et en ajoutant du sel marin, il se fait un précipité floconneux, c'est que la cire contient les matières indiquées, sauf la cire du Japon. S'il y a de la cire du Japon, il se fait un magma grenu facile à reconnaître avec un peu d'habitude. Pour plus de sécurité, on prend la densité de la cire à étudier. Si la densité est supérieure à 0,970, on est sûr de la présence de la cire du Japon. Quand le précipité est floconneux, on le traite par l'acide nitrique pour déceler, comme il a été dit, la résine. Si le résultat est négatif, on applique les procédés indiqués pour découvrir l'acide stéarique, puis ensuite le suif.

Dans le second cas, on prend la densité de la cire ; si elle est moindre que 0,960, c'est que la cire contient de la paraffine. Pour une teneur de 4 p. 100 en paraffine, la troisième décimale varie de quatre ou cinq unités, ce qui permet de doser approximativement l'addition de paraffine. (*Ann. de la Soc. de Liége.*)

Recherches sur la picrotoxine ; par M. Bœnhnke-Reich. — La picrotoxine qui a servi aux recherches de M. Bœnhnke-Reich a été soumise à des cristallisations fractionnées dans l'eau.

Des aiguilles étoilées blanches se sont d'abord déposées ; les cristaux suivants étaient moins blancs et moins nets. Les derniers seulement renfermaient un peu d'azote. Les cristaux fournis par ces différentes cristallisations réduisent les liqueurs alcalines de cuivre et l'azotate d'argent. Cette réaction a conduit l'auteur à rechercher si la picrotoxine est susceptible de dédoublement. Traitée pendant longtemps par de l'acide sulfurique étendu à 100°, la picrotoxine a donné une solution filtrée qui réduisait l'oxyde de cuivre et était colorée en brun

par la potasse; neutralisée incomplétement par la chaux et évaporée à sec elle donna un résidu qui céda à l'alcool éthéré un acide énergique à saveur amère. La partie insoluble dans l'alcool éthéré réduisait l'oxyde de cuivre et le sous-nitrate de bismuth. La fermentation du produit n'a fourni que des résultats douteux.

La picrotoxine paraît former une combinaison très-instable avec l'ammoniaque.

L'oxydation de la picrotoxine par l'oxyde puce de plomb fournit une matière résineuse soluble dans l'eau froide, moins soluble dans l'alcool et dans l'éther, très-amère, réduisant l'azotate d'argent, mais non l'oxyde de cuivre.

M. Bœnhnke-Reich nomme ce produit acide picrotoxique et lui assigne la formule $C^{10}H^{16}O^{6}$ (notation atomique), la picrotoxine elle-même renfermait, d'après ses analyses, $C^{10}H^{14}O^{4}$. Cet acide résulte donc d'une fixation d'eau et non d'une oxydation.

Ces résultats sont en contradiction avec ceux de Barth qui a trouvé pour la picrotoxine la formule $C^{12}H^{14}O^{5}$, et pour l'acide formé sous l'influence de l'acide sulfurique, la formule $C^{12}H^{16}O^{6}$, le sel barytique étant $C^{12}H^{17}O^{7}$, Ba. Les formules de M. Barth sont appuyées par l'étude des dérivés de substitution.

(*J. d'Anvers.*)

Potion contre la migraine goutteuse.

Sulfate de quinine.	3 grammes.
Extrait de colchique.	3 —
Digitale pulvérisée.	1 gramme.

Pour 30 pilules. Une chaque soir, pour combattre la céphalagie qui est sous l'influence de la goutte.

Pilules vermifuges.

	gr.
Santonine.	1,00
Extrait d'absinthe.	1,50
Poudre de réglisse.	Q. S.

Pour 20 pilules. Une à deux, le matin à jeun, pour les enfants, et une à six pour les adultes, dans le but d'expulser les ascarides lombricoïdes. (*Union méd.*) T. G.

SÉANCE DE LA SOCIÉTÉ DE PHARMACIE DE PARIS DU 6 MAI 1874.

Présidence de M. Planchon, ***Vice-Président.***

A l'occasion du procès-verbal de la dernière séance, M. Lefort fait observer que les expériences qu'il a rappelées sur les fermentations ont été faites par Millon et publiées seulement par les soins de M. Reiset.

La correspondance manuscrite comprend :

Une note de M. Stan. Martin, accompagnée d'échantillons : 1° d'un textile de l'Inde qui présente une grande ténacité et qui est formé par le liber d'un arbre de la famille des Ulmacées; 2° de copeaux d'un bois odorant des Canaries, dit *bois de roses*, et qui comprend deux variétés, l'une noire et l'autre jaune.

M. le président adresse des remercîments à M. Stan. Martin.

Une lettre du secrétaire général de la Société de prévoyance des pharmaciens de la Seine annonçant au président que le programme adopté par la Société de pharmacie pour l'examen des élèves stagiaires a été soumis à l'assemblée générale, et que celle-ci a émis un vote autorisant son conseil d'administration à achever, en dehors de la collaboration de la Société de pharmacie, la réalisation du programme qui avait été préparé de concert par les deux sociétés.

La correspondance imprimée comprend :

Le Journal de pharmacie et de chimie; le Recueil des travaux du conseil d'hygiène et de salubrité du département de la Gironde; trois numéros du *Pharmaceutical journal;* le Journal de pharmacie d'Alsace-Lorraine; deux numéros du Journal de pharmacie d'Anvers; le Journal de pharmacie qui se publie à Philadelphie; deux numéros de la Gazette médicale de Bordeaux; deux numéros du Journal de pharmacie de Bruxelles;. le Journal de matière médicale ; — une étude sur les campanules des Pyrénées, par M. Timbal-Lagrave (renvoyée à M. Planchon); une étude sur les artères articulaires et les articulations et sur leurs relations; par

M. Chiais; une brochure intitulée : Algues marines des environs de Bastia, par M. Debeaux, pharmacien militaire (renvoyée à M. Planchon); deux numéros du Moniteur de thérapeutique; dix numéros du Journal de pharmacie qui se publie à Vienne; trois numéros de l'Art dentaire; un catalogue des ouvrages que possède la Société de pharmacie de Londres.

M. Wurtz annonce à la Société qu'il a reçu une lettre relative au Congrès pharmaceutique qui doit avoir lieu à Saint-Pétersbourg, et que le programme comprendra, comme cela était en projet, la question sur l'opportunité d'un Codex international. — Sur la proposition de M. Boudet, M. Wurtz est adjoint à la commission qui s'occupe en ce moment de préparer les matériaux en vue d'un Codex international.

M. Méhu dit avoir reçu également une lettre relative au Congrès qui aura lieu le 13 août à Saint-Pétersbourg, et à l'envoi prochain du programme définitif.

M. Guichard expose quelques nouvelles recherches concernant l'action du sulfure de carbone sur le benjoin et sur quelques autres produits résineux. En traitant par le sulfure de carbone les acides retirés du Tolu pour la préparation du sirop, il a obtenu des cristaux qu'il considère dès à présent comme de l'acide benzoïque, mais qu'il se propose de soumettre à un examen approfondi pour pouvoir en déterminer la nature exacte.

Quelques essais sur les résines que le sulfure de carbone dissout, lui ont permis de donner un procédé de purification plus économique que celui qui consiste à employer l'alcool. M. Guichard a reconnu de même que les gommes-résines peuvent être purifiées par l'emploi successif du sulfure de carbone et de l'eau. Il a pu extraire ainsi de ces produits de la résine, de la gomme et une matière sucrée réduisant la liqueur de Felhing.

M. Lebaigue fait remarquer que le procédé de M. Guichard permet d'extraire facilement l'acide qui se trouve contenu dans le baume de Tolu, acide que M. Carles considère comme étant de l'acide cinnamique.

M. Grassi fait remarquer à son tour que rien ne prouve que les cristaux obtenus par M. Guichard soient réellement de l'acide benzoïque puisque, de l'aveu même de M. Guichard,

aucune expérience n'a été faite jusqu'ici pour en fixer la nature.

Suivant M. Roucher, un chimiste allemand, avant M. Carles, aurait reconnu et publié que l'acide qui préexiste dans le baume de Tolu étoit bien de l'acide cinnamique.

M. Méhu dit avoir vu de l'acide cinnamique de Tolu parfaitement exempt d'acide benzoïque.

M. Stan. Martin présente quelques remarques sur le Thapsia et le Silphion, dont il cherche à établir l'identité.

M. Planchon demande s'il s'agit du Silphion des anciens dont l'origine a été bien discutée et si l'on a cherché à établir l'identité des deux Silphions.

M. Desnoix dépose sur le bureau des échantillons de la plante qui produit le Thapsia et donne lecture en français d'une note allemande sur ce sujet accompagnée de dessins représentant la plante. Il constate une différence notable entre les feuilles dessinées sur sa note et celles représentées par une photographie de la plante sur pied. Il ajoute qu'on rencontre en Algérie une plante tout à fait semblable au Thapsia et qui ne possède pas l'action irritante spéciale de ce produit.

M. Lefort offre à la Société un rapport intitulé : *Recherche toxicologique du phosphore* qu'il a fait à la Société de médecine légale, au nom d'une commission (1).

HYGIÈNE PUBLIQUE.

Extrait d'un rapport fait au Conseil de salubrité de la Seine sur la fabrication de l'hydrate de chloral; par M. Boussingault.

Les opérations que l'on a exécutées devant le délégué du Conseil comprennent quatre phases :

1° La chloruration de l'alcool absolu par le chlore sec;

2° La distillation de l'alcool après le traitement par le chlore, pour en éliminer l'alcool non chloruré et obtenir le chloral hydraté et liquide;

(1) Nous publierons prochainement ce rapport.

3° Le traitement par l'eau du chloral anhydre afin de le transformer en hydrate de chloral cristallisé;

4° Le lavage, l'égouttage et la dessiccation du chloral hydraté dans une atmosphère sèche.

Le chlore est produit par l'action de l'acide chlorhydrique sur le bioxyde de manganèse. En sortant du générateur, le gaz traverse une suite de flacons contenant des fragments de chlorure de calcium fondu. Comme il importe que le chlore séché par le chlorure de calcium traverse lentement l'alcool sur lequel il doit réagir, l'acide chlorhydrique est versé peu à peu sur l'oxyde de manganèse, par un tube en S adapté à l'appareil. La température des vases dans lesquels le chlore est produit ne dépasse pas 60 à 70°, température que l'on maintient facilement en chauffant au bain de sable.

Le chlore sec passe à travers de l'alcool contenu dans des matras en verre à fond plat, renfermant chacun 2 ou 3 litres de liquide, et placés à la suite l'un de l'autre à la manière des flacons de Wolf. Par suite de cette disposition tout le chlore est absorbé. Son apparition dans le dernier matras indique que la chloruration est terminée; on juge d'ailleurs que cette chloruration est suffisante par l'augmentation du poids de l'alcool.

L'alcool chloruré qui, en réalité, est un mélange de chloral et d'alcool ayant échappé à la réaction, est soumis à la distillation. A cet effet, on en introduit 2 litres dans une cornue en verre d'une capacité de 4 litres, à laquelle est adapté, comme récipient, un ballon tubulé. La cornue est chauffée par une très-légère flamme de gaz; le verre est protégé par une toile métallique.

On obtient aisément le chloral par une distillation fractionnée. L'alcool passe d'abord, et le chloral ensuite, son point d'ébullition, sous la pression de $0^m,76$ étant de 99°,6.

Le chloral pur anhydre liquide est versé dans un vase et mêlé à de l'eau; bientôt il cristallise. Les cristaux sont du chloral hydraté que l'on met à égoutter dans des entonnoirs. Ensuite on le place dans des cristallisoirs que l'on recouvre d'une grande cloche en verre; le cristallisoir renfermant le chlorure hydraté est superposé à un autre cristallisoir dans le-

quel on a mis comme dessiccant de l'acide sulfurique. Il est inutile d'ajouter que l'orifice de la cloche est placé sur une plaque en verre dépoli afin d'empêcher le renouvellement de l'air. La dessiccation de l'hydrate de chloral a lieu rapidement dans l'atmosphère sèche où il est confiné.

Le chloral hydraté est mis dans des vases de grès vernissés pour être expédié.

L'usine est disposée ainsi qu'il est indiqué sur le plan. Des fourneaux où le chlore sec est produit par l'acide chlorhydrique, agissant sur le bioxyde de manganèse et dirigé dans l'alcool, et des laboratoires dans lesquels on transforme le chloral en chloral hydraté. Le chlore et l'acide chlorhydrique qui pourraient échapper pendant la chloruration se rendent par des tuyaux en plomb dans les cheminées des fourneaux; mais il en éhappe très-peu en raison de la disposition des vases contenant l'alcool. Le fabricant est d'ailleurs intéressé à en empêcher la déperdition qui entraînerait des vapeurs d'alcool et de chloral.

Le système de tubes conduisant le chlore perdu et l'acide chlorhydrique produit dans le corps des cheminées paraît suffisant; il est peut-être plus efficace qu'une hotte, surtout si les cheminées des foyers étaient élevées de 6 mètres au-dessus des maisons voisines. Les résidus, les eaux acides résultant de la fabrication sont peu importants. Ces résidus sont jetés dans un puisard absorbant dans lequel on met de la craie.

L'alcool à 95° est emmagasiné dans un cellier éclairé par la lumière du jour, l'approvisionnement est d'environ 1,400 litres.

La ventilation des ateliers a lieu par des fenêtres ouvrant sur la cour et par des baies fermées en persiennes donnant sur le voisin.

Dans l'opinion du délégué, la fabrication du chloral, telle qu'elle est exécutée dans cette usine, ne présente pas plus d'inconvénient pour le voisinage qu'une fabrique peu importante d'eau de Javelle. Malgré des producteurs de chlore assez nombreux, la quantité de chlore est limitée, parce qu'elle est formée avec une grande lenteur. De même que dans une fabrique d'eau de Javelle, il peut arriver qu'un accident, une rupture de vase occasionne des émanations très-incommodes, mais alors

on doit prescrire l'emploi de l'ammoniaque pour neutraliser ces émanations.

L'enquête a soulevé de nombreuses oppositions qu'on ne saurait expliquer que par la crainte qu'inspire le médicament fabriqué. On redoute les vapeurs du chloral, c'est ce qui ressort d'un des paragraphes de la délibération du Conseil municipal de la commune où la fabrique est établie : « Considérant que la fabrication dont il s'agit a des effets désastreux sur la santé publique. »

La tension du choral hydraté est inférieure à celle de l'eau. L'air en contact avec cette matière ne peut, à la température ordinaire n'en renfermer que de bien faibles quantités. Sa tension doit être bien faible, puisqu'il se volatilise à 120°. Quant à son odeur, on peut dire qu'elle rappelle le parfum du melon.

Le délégué du Conseil, après un examen attentif de l'usine, après avoir fait exécuter en sa présence les principales opérations de la fabrication du chloral, de sa transformation en hydrate, estime qu'il y a lieu d'accorder l'autorisation demandée aux conditions ordinaires et aux conditions spéciales suivantes :

1° Les ouvertures du côté du voisin seront bouchées, des châssis du côté de la cour de l'usine seront pratiqués dans la toiture pour assurer la ventilation des ateliers;

2° Tous les bois apparents seront enduits en plâtre;

3° Les cheminées des foyers seront élevées de 6 mètres au-dessus des souches de cheminées des maisons voisines dans un rayon de 100 mètres.

4° L'alcool sera emmagasiné dans un cellier pouvant être éclairé par la lumière du jour, la quantité emmagasinée ne pourra excéder 1,500 litres.

5° Une provision d'ammoniaque liquide sera placée dans les ateliers pour que, dans les cas où il en serait besoin, on puisse l'employer à neutraliser le chlore, particulièrement pour en introduire dans les grands flacons dessiccateurs lorsqu'on en renouvelle le chlorure de calcium.

REVUE MÉDICALE.

Anesthésie absolue produite par une injection intraveineuse de chloral; cessation par l'application des courants électriques; par M. Oré. — Dans une précédente note (voir ce recueil, t. XIX, p. 314), j'ai rendu compte de l'anesthésie produite par l'injection intraveineuse de chloral, chez un malade atteint de tétanos traumatique. Une nouvelle occasion vient de s'offrir à moi, dans un cas de résection du calcanéum chez un jeune homme de vingt-deux ans.

Le 1er mai, en présence d'une nombreuse assistance, j'ai opéré ce malade par mon procédé habituel, si simple, si facile et si inoffensif : « ponction sans dénudation de la veine ». — J'ai plongé un trocart capillaire avec sa canule, dans une des veines radiales. Le trocart retiré, le sang a coulé par la canule, ce qui m'a indiqué que j'étais bien dans le vaisseau. Alors j'ai poussé avec lenteur une solution de chloral au tiers (10 grammes pour 30 grammes). *Douze grammes* de solution avaient déjà pénétré lorsque le malade, dont la respiration se faisait avec une régularité parfaite, s'est écrié : « C'est étonnant comme j'ai envie de dormir. » J'ai continué à pousser lentement l'injection. 22 grammes avaient pénétré dans la veine lorsque la tendance au sommeil devint de plus en plus irrésistible : « Je m'endors, dit-il, je sens que mes paupières deviennent lourdes et qu'il m'est impossible de les relever », et l'injection pénétrait toujours. Il n'avait pas plutôt prononcé ces dernières paroles que le sommeil était produit et avec lui une immobilité *rappelant celle du cadavre*. Il avait fallu moins de dix minutes pour arriver à ce résultat.

Pendant toute la durée de l'opération, le malade *dormit du sommeil le plus calme. Il ne fit pas entendre le moindre cri, ne proféra point la moindre plainte. L'immobilité absolue de ses traits dénotait suffisamment l'anéantissement complet de la sensibilité.* Quant à la respiration, elle continuait calme et régu-

lière, et, chose remarquable, sans avoir présenté ces phénomènes asphyxiques, de courte durée, qui s'étaient montrés constamment après l'injection aussi bien chez les animaux que chez mes deux tétaniques.

Tout était fini, et le malade aurait dormi encore de longues heures dans cet état d'immobilité, si l'occasion de vérifier un autre fait, que mes expériences avaient démontré, ne s'était pas offerte à moi. J'ai prouvé, en effet, que sur les animaux insensibilisés par l'injection intraveineuse de chloral, un seul agent, le *courant électrique*, faisait cesser rapidement l'anesthésie.

J'ai donc voulu vérifier chez l'homme cette vérité expérimentalement démontrée par moi chez les animaux : un des conducteurs a donc été placé sur la partie latérale gauche du cou, l'autre sur l'épigastre ; dès le passage du courant à intermittences rapides et fortes, la respiration est devenue plus ample, le malade s'est réveillé, s'est assis sur son lit et s'est mis à parler. Il était dans un véritable état d'ébriété. Interrogé sur ce qui s'était passé, il a déclaré ne s'être aperçu de rien, n'avoir rien senti. Le soir tout était dissipé.

Conclusions. — 1° Pour obtenir l'anesthésie complète à l'aide des injections intraveineuses de chloral, il suffit de faire une solution *au tiers*.

2° L'injection sera faite toujours par le procédé de la ponction directe, sans dénudation de la veine ; il faut éviter à tout prix de dénuder le vaisseau, sûr moyen d'obtenir la coagulation et la phlébite.

3° Le chirurgien devra la faire *lentement* pour tâter les prédispositions du malade. Lorsque le malade sentira que le sommeil arrive, ce devra être pour le chirurgien la preuve que l'anesthésie est sur le point d'arriver aussi. Dès que le sommeil sera produit, il sera inutile de continuer l'injection : on attendra quelques minutes et l'on se trouvera alors en présence d'un état d'anesthésie *tel que le chloroforme n'en produit jamais*.

4° L'opération terminée, on pourra, à l'aide de courants électriques, faire cesser, ainsi que je l'ai dit plus haut, l'immobilité. Du reste, dès le commencement de l'opération, le chi-

rurgien devra avoir à sa disposition, sous la main, un appareil électrique fonctionnant bien.

5° Si l'anesthésie produite par les injections intraveineuses de chloral est applicable à toutes les opérations chirurgicales, elle trouvera surtout une application exceptionnelle dans les opérations de *longue durée*, resections, ovariotomies, etc.

Note sur la fermentation ammoniacale de l'urine; par M. A. Lailler. — C'est exceptionnellement que l'urine est ammoniacale au moment de l'émission; cependant je l'ai trouvée alcaline par la présence du carbonate d'ammoniaque, et dégageant une odeur putride, sans que l'on pût invoquer l'introduction d'un ferment extérieur par une plaie ou par le sondage.

J'ai vu de vieux lypémaniaques émettre une urine pâle très-muqueuse, présentant une réaction alcaline et une odeur fétide.

J'ai constaté quelquefois que, dans la paralysie générale arrivée à la période ultime, lorsque l'on obtenait pour la première fois, à l'aide du cathétérisme, de l'urine qui avait séjourné dans la vessie, elle avait les caractères d'alcalinité et de putridité. Dans la paralysie générale, l'urine, au moment de l'émission, est rarement ammoniacale, mais elle le devient rapidement. Ainsi l'a remarqué M. le Dr Paul, dans son service à l'infirmerie de l'hospice de Bicêtre, et, pour prévenir ou retarder la putréfaction des urines des gâteux dont l'odeur infectait les salles il faisait administrer chaque soir aux malades une pilule de 20 centigrammes de térébenthine cuite.

Dans une des formes les plus graves de l'aliénation mentale, le *délire aigu,* l'urée, plus encore que dans la paralysie générale, est éliminée en abondance, et lorsque, la miction ne se faisant plus librement, on est obligé de sonder le malade, l'urine est souvent très-muqueuse, ammoniacale et putride. Peut-être pourrait-on rattacher ce fait aux *états généraux de l'économie*, dont a parlé M. le Dr Bouillaud, dans lesquels l'alcalinité des urines apparaît au moment de leur émission.

D'un autre côté, j'ai observé chez les paralytiques généraux que, lorsque l'urine obtenue à l'aide du cathétérisme était acide, elle continuait de l'être pendant tout le temps que l'on était obligé de sonder le malade; et ce temps durait parfois huit, dix jours et plus. Si l'introduction de la sonde avait dû, d'une façon ou d'une autre, favoriser la fermentation ammoniacale, cette fermentation se serait produite sous l'influence de sondages réitérés.

Il est un fait connu, que je crois devoir rappeler : si l'on abandonne à elles-mêmes deux urines riches en urée, que l'une ne contienne pas d'excès de mucus et que l'autre en soit chargée, celle-ci sera alcaline et putride avant celle-là. Il semble donc évident que la fermentation ammoniacale dépend autant de l'état muqueux de l'urine que de son titre azoté.

Si, comme le dit M. Dumas, il faut, pour se prononcer dans ces questions, attendre que les faits aient parlé, je crois que c'est plutôt à la clinique qu'il faut les demander qu'aux expériences de laboratoire.

VARIÉTÉS.

Culture des cinchona à Java. — M. Van Gorkom a communiqué au Dr Hasskarl les renseignements suivants qui viennent compléter ce que nous connaissions sur la culture des Cinchona à Java et donner une nouvelle preuve du succès de l'acclimatation de ces végétaux.

La quantité d'écorces de quinquina envoyée de Java au marché d'Amsterdam s'est élevée à 20,000 kilogrammes, dont 1,200 seulement de calisaya. Comme on se propose de semer seulement des graines de calisaya, en 1874, on espère que dans six ou sept ans on pourra ne fournir au commerce que cette sorte, qui donne au moins 0,05 de quinine pure.

En avril 1874, deux millions de pieds de Cinchona avaient été plantés par les soins de M. Van Gorkom, qui depuis dix ans dirige cette culture. D'autre part les particuliers tendent

de plus en plus à s'adonner à la culture des Cinchona, et l'un d'eux, M. Hofland de Krawang, a déjà une magnfiique plantation de 100,000 pieds qu'il compte porter à 1 million.

D'un rapport publié par MM. Oudemans et Stellingwerff, sur les écorces provenant de Java, il résulte que la valeur de ces écorces est de beaucoup supérieure à celle du premier envoi, fait en mars 1872, et que ces écorces pourront désormais rivaliser avec celles des Indes anglaises. (*Pharmac. Journ.*, 3e série, nos 190, 656, 1874.)

Falsification de l'opium. — On a présenté dans ces derniers temps dans le commerce anglais un opium dont l'apparence, tant interne qu'extérieure, semblait annoncer un produit de qualité supérieure, de telle sorte que l'inspection seule ne permettait pas de soupçonner la falsification. Cet opium, qui ne donne pas plus de 0,02 de morphine contenait de la gomme adragante : dès qu'on a cherché à le manier, la fraude devint évidente, car il ne se cassait pas comme le fait un bon opium. (*Pharmac. Journ.*, 3e série, nos 183, 520, 1872.)

Essai des huiles. — Le docteur Isidore Welz fait usage du perchlorure d'antimoine, d'une pesanteur spécifique de 1,345, concentré au bain-marie à consistance sirupeuse; il met dans un tube d'essai 2 à 3 centimètres cubes d'huile, ajoute quelques gouttes de réactif et agite pour bien mêler.

Les huiles animales et végétales prennent rapidement une couleur foncée, rougeâtre, verdâtre ou brun sale, avec une légère élévation de température et un accroissement de consistance. Quelque temps après, une couche de solution de chlorure se fait au fond du tube et a une couleur jaune verdâtre. C'est ce qu'on observe pour les huiles de navette, d'œillette, le suif et le blanc de baleine.

Les huiles suivantes ont donné des réactions caractéristiques :

Huile d'olive : il se fait une émulsion blanchâtre qui devient bientôt à la lumière vert foncé; il n'y a pas d'élévation sensible de la température.

Huile de coton : elle devient brun chocolat avec production

de beaucoup de chaleur. Un échantillon s'est solidifié en quelques minutes, assez pour qu'on ait pu renverser le tube sans que l'huile se soit écoulée.

Huile de pied de bœuf : elle prend une couleur rosée, puis se fonce et s'épaissit avec élévation de température.

Avec l'essence de térébenthine, le chlorure donne lieu à une violente réaction avec une forte élévation de chaleur et dépôt d'une masse résineuse jaune. Les huiles de pétrole, la benzine, le kérosene, donnent après l'agitation deux couches distinctes, et une portion de l'huile est résinifiée et forme sur les parois du tube une couche mince d'une coloration particulière vert bleuâtre pourprée. (*Chemist American ; the Chemist and Druggist*, 440, déc. 1873.)

Empoisonnement par les fruits du Gui. — Le docteur J. Dixon de Withehaven a fait connaître, dans le *British Medical Journal* du 21 février, un cas d'empoisonnement résultant de l'ingestion des fruits du *Viscum album*, observé chez un garçon de quatorze ans, qui fut trouvé étendu sans connaissance dans la rue, environ trois quarts d'heure après qu'il avait absorbé ces fruits. On trouva dans les vomissements, provoqués par un émétique, huit de ces fruits imparfaitement mâchés. Les symptômes étaient ceux d'une forte hyperémie cérébrale contre laquelle on fit un traitement approprié, et le malade se trouva bien le lendemain. Il fit connaître que, quelques minutes après avoir avalé les fruits de gui, il commença à éprouver des vertiges et perdit dès ce moment connaissance. (*Pharmac. Journ.*, 7e série, nos 192, 701, 1874.)

Falsification de la poudre d'Ipécacuanha. — M. J. Mercer ayant eu occasion d'employer, dans un mélange, de la poudre d'Ipécacuanha, fut surpris de constater quelque temps après une forte odeur d'essence d'amandes amères, due à ce que la poudre avait été additionnée de farine d'amandes. Ayant renvoyé cette poudre d'Ipécacuanha adultérée au droguiste qui la lui avait fournie, et s'en étant procuré d'autre chez un second droguiste, il put constater encore la même falsification, mais la proportion de farine d'amandes était différente. Il est

facile de s'assurer de cette sophistication en faisant une pâte avec un peu d'eau et de poudre et en plaçant dans un endroit chaud pendant une demi-heure : si alors la pâte a seulement l'odeur de l'ipéca, la poudre était pure, mais elle donne une odeur marquée d'amandes si elle a été adultérée. (*Pharmac. Journ.*, 3e série, nos 186, 569, 1874.)

L. S.

Mort causée par l'inflammation d'un liniment. — Le fait suivant s'est produit devant la Cour du coroner, à Liverpool, le samedi 15 février. Pierre Bragan, vieillard affecté de rhumatisme, avait obtenu un liniment incolore qu'il remit dimanche dernier à sa femme pour que celle-ci lui en frottât les hanches; elle versa un peu de liquide dans ses mains et, après en avoir frotté son mari, elle eut l'idée, pour augmenter l'action du liniment, de se chauffer les mains. Le liquide qu'elle y avait versé s'enflamma et elle fut grièvement brûlée. Son mari s'approcha d'elle pour lui porter secours, lorsque le liquide qui avait été versé sur ses hanches s'emflamma, ses habits furent brûlés, et il reçut des blessures tellement graves qu'il mourut à l'hôpital du Nord le jeudi suivant. Un verdict de mort accidentelle a été rendu. On n'a pas pu indiquer d'où venait le mélange que l'on avait employé pour faire la friction.

(*Pharmac. journal*).

Explosion. — Le samedi 4 avril, une fatale explosion a eu lieu dans le magasin de MM. Fletcher frères, chimistes à Nottingham. A huit heures et demie un portier, du nom de John Noble, pulvérisait du chlorate de potasse dans un mortier pour en faire un mélange avec d'autres substances chimiques et obtenir ce que l'on appelle *feu rouge;* pendant qu'il se livrait à cette opération une terrible explosion eut lieu. Noble fut tué sur place, un de ses bras fut arraché; un apprenti, qui était debout à côté de Noble, fut grièvement blessé à la tête et au visage; un homme, du nom de Swann, reçut de graves blessures et fut sur-le-champ transporté à l'hô-

pital général. Plusieurs personnes qui se trouvaient dans le magasin furent plus ou moins blessées. Par la force de l'explosion le magasin fut complétement enfoncé, les portes et fenêtres furent lancées dans la rue et plusieurs passants furent atteints. D'après la déposition de M. Fletcher, à l'enquête, il paraît que le garçon n'avait jamais été chargé de mêler les ingrédients, mais seulement de pulvériser le chlorate de potasse; mais comme les autres substances telles que le soufre, le nitrate de strontiane et l'antimoine étaient à côté du mortier, on croit que le défunt aura opéré le mélange. Le jury a été d'avis de n'infliger aucun blâme à personne et a rendu le verdict suivant : « Le défunt a été tué accidentellement par une explosion de chlorate de potasse mélangé à d'autres ingrédients. »

(*Pharmac. journal*).

P. A. C.

Visite de M. Dumas à l'École de pharmacie de Paris. — L'ouverture des nouveaux laboratoires de chimie et de botanique a été pour M. Dumas, qui n'a cessé de porter un vif intérêt à la pharmacie, l'occasion d'une visite à l'École de pharmacie de Paris; on sait que cette École compte aujourd'hui au moins cinq cents élèves. Cette visite laissera de longs souvenirs. Le directeur, M. Chatin, l'a fait connaître aux élèves dans les termes suivants :

Élèves de l'École de pharmacie de Paris,

M. Dumas, l'éminent chimiste, a visité hier, 15 mai, les laboratoires de Chimie, de Botanique et de Physique de l'École de pharmacie. Accueilli par vos acclamations respectueuses et sympathiques, il a été très-satisfait de l'ordre, du soin et de l'ardeur que vous apportez dans vos travaux.

M. Dumas a exprimé sa confiance de voir la pharmacie française reprendre, par la science et par les travaux pratiques devenus plus complets, le rang élevé qu'elle a toujours occupé et dont elle possède, dans ses élèves studieux, les meilleurs éléments. L'illustre savant a chargé le directeur de l'École de féli-

citer, en son nom, les élèves et les habiles chefs qui les dirigent.

C'est avec bonheur que le directeur porte à la connaissance des élèves, des chefs des travaux pratiques et de leurs aides, tous si dévoués à leur importante mission, les félicitations de M. Dumas et sa confiance dans l'avenir de la pharmacie que préparent les efforts de tous.

Le Directeur, CHATIN.

M. Morson, connu par des travaux intéressants de chimie et de pharmacie et l'un des fondateurs de la Société de pharmacie de Londres, est mort dans cette ville, le 3 mars 1874.

La Société de prévoyance des pharmaciens de la Seine, comprenant près de quatre cents membres, a tenu son assemblée générale annuelle le mercredi 15 avril 1874, à l'École de pharmacie, sous la présidence de M. Ferrand.

Après une allocution dans laquelle M. le président a rappelé que la Société de prévoyance comptait cette année cinquante ans d'existence, MM. les sociétaires ont entendu la lecture du procès-verbal de la dernière assemblée générale, faite par M. Champigny, secrétaire adjoint.

Puis M. Crinon, secrétaire général, a présenté l'exposé des nombreux travaux du Conseil d'administration, pendant l'exercice 1873-1874.

La séance s'est terminée par le renouvellement d'une partie des membres du Conseil d'administration de la Société qui est ainsi composé pour l'année 1874-1875 :

Président, M. Fumouze; vice-président, M. Crinon; secrétaire général, M. Champigny; secrétaire adjoint, M. Fontoynont; trésorier, M. Labélonye; conseillers, MM. Julliard, Catillon, Duroziez, Ferrand, Bain, Limousin, Allié, Barbarin, Cocquelet et Millot.

Dans sa séance du 9 avril 1874, la Société de pharmacie de Lyon a mis au concours, pour le prix des sciences, les questions suivantes :

1° Du brome et de ses combinaisons;

2° De la distillation.

Les mémoires devront être adressés, avant le 1er novembre 1874, terme de rigueur, à M. Rieaux, président de la Société, rue Saint-Jean, ou à M. Patel, secrétaire général, rue du Mail, 10 (Lyon).

Le ministre de la guerre a arrêté que les noms des pharmaciens militaires ci-après désignés, qui ont produit les meilleurs travaux scientifiques en 1873, seront insérés, à titre de témoignage de satisfaction, dans le *Journal militaire officiel*, savoir : MM. Latour, pharmacien principal; Debeaux, pharmacien-major de 1re classe; Commaille et Mullet, pharmaciens-majors de 2e classe; Amsler, pharmacien aide-major de 1re classe; Perron, pharmacien aide-major de 2e classe.

Un concours pour les emplois de pharmacien-élève militaire s'ouvrira : à Paris, le 24 août 1874; à Lille, le 31 du même mois; à Nancy, le 3 septembre; à Besançon, le 6 du même mois; à Lyon, le 9 du même mois; à Marseille, le 13 du même mois; à Montpellier, le 16 du même mois; à Toulouse, le 20 du même mois; à Bordeaux, le 24 du même mois; à Rennes, le 28 du même mois.

Sont admis à concourir :

1° Les étudiants pourvus du diplôme de bachelier ès sciences complet;

2° Les étudiants ayant 4 ou 8 inscriptions de pharmacien de 1re classe et ayant subi avec succès les examens semestriels.

10 inscriptions d'école préparatoire pourront suppléer à 8 inscriptions d'école supérieure.

Sont nommés chevaliers de la Légion d'honneur MM. Rives et Truquet, pharmaciens-majors de 2e classe.

M. Ritter est nommé directeur des laboratoires de chimie biologique et de clinique à la Faculté de médecine de Nancy.

Sont nommés internes en pharmacie des hôpitaux de Paris : MM. Legros, Truelle, Bauzon, Lugan, Kuss, Lamic, Guilleminot, Simonnet, Barthélemy, Fongarnand, Auguet, Larchey, Tieursin, Fauconneau, Dodille, Rocher, Julhe, Rigout, Serrant, Lamante, Autier, Martin, Varnier, Bailly (Ch.), Servantie, Lantuéjoul, Hébert, Jandenand, Gontier-Lalande, Bossir, Quinard, Bombled, Chabin, Bailly (Fr.), Gautier (J.), Cazeneur, Delattre, Ratier, Boué, Vincent, Gérardin, Allender.

École de pharmacie de Paris. — Notre collaborateur M. Jungfleisch est nommé directeur du laboratoire des thèses et chargé de la direction des exercices pratiques de première année. Il est chargé également de la surveillance des manipulations du troisième examen.

M. Frémineau est nommé chef du laboratoire de botanique pratique à ladite École.

M. Portes, pharmacien en chef de l'hôpital de Lourcine, est chargé des travaux pratiques de première et de troisième année.

M. Chatin, directeur de l'École supérieure de pharmacie de Paris, est nommé membre du comité consultatif de l'enseignement public.

M. Prunier est nommé préparateur des travaux pratiques à ladite École.

M. Sergent est nommé préparateur de chimie à ladite École.

Notre collaborateur M. Soubeiran est nommé inspecteur des établissements classés du département de la Seine.

M. Fouqué (Ferdinand-André), docteur ès sciences physiques et ès sciences naturelles, est nommé préparateur de la chaire d'histoire naturelle des corps inorganiques (emploi nouveau).

M. Cornu, docteur ès sciences naturelles, est nommé aide-naturaliste près de la chaire de botanique (organographie) du Muséum d'histoire naturelle, en remplacement de M. Bureau.

M. Marès (Paul) est nommé professeur titulaire de la chaire d'histoire naturelle et matière médicale à l'École préparatoire de médecine et de pharmacie d'Alger, en remplacement de M. Boutlier, démissionnaire.

M. Grimaux, agrégé près la Faculté de médecine de Paris, est chargé des fonctions de sous-directeur du laboratoire de chimie.

REVUE DES TRAVAUX DE PHARMACIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

Nouvelle méthode de dosage de l'argent; par M. VOLHARD (1). — Quand on verse une solution de sulfocyanure de potassium dans une solution d'azotate d'argent, on obtient un précipité blanc de sulfocyanure d'argent insoluble, comme le chlorure d'argent, dans l'eau et dans les acides étendus. L'insolubilité de ce sel est si grande, que l'eau dans laquelle il a séjourné n'est troublée ni par l'acide chlorhydrique, ni par une solution de chlorure de sodium. Si l'on verse goutte à goutte dans une solution acide d'argent contenant une petite quantité de sulfate de peroxyde de fer une solution de sulfocyanure de potassium ou d'ammonium, chaque goutte de la solution de sulfocyanure donne un trouble rouge dont la coloration disparaît par l'agitation du liquide, et celui-ci reste blanc de lait. La coloration rouge de sang du sulfocyanure de fer ne devient stable qu'alors que tout l'argent a été précipité à l'état de sulfocyanure; et chacun sait qu'il ne faut qu'une trace de sulfocyanure pour donner lieu, dans un milieu acide, à une coloration rouge intense avec les persels de fer. L'apparition de cette coloration rouge peut donc servir à indiquer le moment précis où une solution de sulfocyanure alcalin a précipité tout l'argent contenu dans une solution.

Dans le procédé de dosage du chlore de M. Mohr, le moment

(1) *Neues Repert. für Pharm.*, 1874, p. 203.

où le chlore est complétement séparé de la liqueur à l'état de chlorure d'argent est indiqué par l'apparition d'un précipité rouge de chromate d'argent. L'emploi du sulfocyanure de fer présente les avantages suivants : 1° il permet d'opérer avec une liqueur acide; 2° la combinaison, qui sert à indiquer la fin de la réaction est soluble, d'une coloration très-intense, bien plus facile à saisir que l'apparition d'un précipité; 3° le sulfate de sesquioxyde de fer, à la dose employée, ne colore pas sensiblement la liqueur.

La solution titrée de M. Volhard est préparée avec du sulfocyanure d'ammonium. A cause de la grande facilité avec laquelle ce sel absorbe l'humidité, on en titre la solution avec une dissolution de 10 grammes d'argent pur dans l'acide azotique étendu, dont le volume a été porté, par une addition d'eau distillée, à 1,000 centimètres cubes. D'autre part, on dissout environ 8 grammes de sulfocyanure d'ammonium dans l'eau distillée, et l'on étend la solution à 1,000 centimètres cubes. Enfin, on prépare une solution de sesquisulfate de fer renfermant à peu près 50 grammes de sesquioxyde de fer par litre.

On verse dans un verre à précipiter 10 centimètres cubes de la solution d'argent, puis 5 centimètres cubes de la solution de sulfate ferrique, enfin 150 à 200 centimètres cubes d'eau. A l'aide d'une burette, on fait couler dans ce mélange la solution de sulfocyanure d'ammonium, jusqu'à ce que la liqueur, sans cesse agitée, prenne une teinte rouge faible. La réaction est extrêmement sensible, aussi une goutte du liquide en plus ou en moins donne un changement des plus marqués dans la coloration.

S'il a fallu 9^{cc},6 de la solution de sulfocyanure pour produire la coloration rouge avec les 10 centimètres cubes de la solution d'argent, on porte 960 centimètres cubes de la solution de sulfocyanure au volume de 1,000 centimètres cubes par une addition d'eau distillée, de façon à ce que 1 centimètre cube de la solution de sulfocyanure corresponde exactement à 10 milligrammes d'argent métallique. Avant d'employer la solution de sulfocyanure aux usages ordinaires, on en vérifie le titrage par un nouvel essai; pour cela, on pèse 1 gramme d'argent pur

que l'on dissout dans 8 à 10 grammes d'acide azotique, on chauffe le matras au bain de sable jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs nitreuses, on ajoute 5 centimètres cubes de la solution ferrique et l'on porte le volume de la solution à 200 centimètres cubes environ par une addition d'eau distillée; on verse alors, en agitant sans cesse le mélange, la solution de sulfocyanure; la dernière goutte du centième centimètre cube doit donner franchement la coloration rouge.

Pour obtenir une plus grande sensibilité, on peut préparer une solution de sulfocyanure au dixième, qui contiendra, sous le volume de 10 centimètres cubes, 1 centimètre cube de la solution normale, et l'on s'en sert comme de la solution décime dans le dosage de l'argent par le chlorure de sodium.

Cette méthode de dosage a été appliquée avec succès à des alliages de cuivre et d'argent à 20 p. 100 d'argent. La coloration bleue des solutions de ces alliages n'est donc pas un obstacle bien sérieux à son application.

Quand il s'agit d'un alliage très-riche en cuivre et très-pauvre en argent, on a recours au mode opératoire suivant, fondé sur la complète décomposition du sulfocyanure d'argent par l'acide sulfurique à l'aide de la chaleur. On procède d'abord au titrage de l'argent suivant la méthode qui vient d'être décrite, et l'on verse la solution de sulfocyanure jusqu'à ce que le mélange prenne une coloration rouge très-foncée. Cela fait, on laisse le sulfocyanure d'argent se déposer, puis on décante le liquide qui le surnage dès qu'il est devenu limpide, ce qui n'exige qu'un temps très-court. Le précipité de sulfocyanure d'argent ne retient plus qu'une quantité de cuivre insignifiante; on le chauffe avec de l'acide sulfurique, au bain de sable, jusqu'à ce que, complétement décomposé, il laisse une masse noire que l'eau redissout par une addition ménagée d'acide azotique. On continue à chauffer tant qu'il se dégage des vapeurs nitreuses, puis on laisse refroidir; on ajoute de la solution de sulfate ferrique, et l'on titre enfin l'argent avec la solution de sulfocyanure d'ammonium, conformément à ce qui a été dit plus haut. Ce second résultat sert de contrôle au premier essai.

Réactif des acides biliaires; par M. Dragendorff (1). — Si l'on ajoute une petite quantité d'acide biliaire au réactif de Fröhde récemment préparé (0gr,05 de molybdate de soude par 1cc d'acide sulfurique concentré), la liqueur prend une belle coloration bleue, qui devient en trois à quatre heures d'un bleu verdâtre vers son centre, tandis que ses bords sont encore d'un bleu pur, même après vingt-quatre heures. Les acides glycocholique, taurocholique et hyoglycocholique donnent également cette réaction.

L'évaporation de 0cc,25 d'une solution de glycocholate de soude au millième laisse un résidu que le réactif de Fröhde colore en bleu sur ses bords. Le résidu de l'évaporation de 0cc,15 donne avec le même réactif une coloration bleu verdâtre tout d'abord qui devient peu à peu d'un bleu pur. Avec 0cc,1, on n'obtient plus finalement qu'une coloration faible d'un bleu pur. En ajoutant à 0cc,1 de cette solution du sucre et de l'acide sulfurique (réaction Pettenkofer), on n'arrive qu'à une très-faible coloration rouge violacée.

L'acide oléique prend une coloration rouge violacée avec le sucre et l'acide sulfurique; avec le réactif de Fröhde, il ne donne qu'une coloration jaune verdâtre qui devient peu à peu d'un vert clair. Le blanc d'œuf desséché donne avec le réactif de Fröhde une coloration d'un vert clair, qui ne subit aucun changement dans l'espace de vingt-quatre heures. Récemment coagulé, le blanc d'œuf se colore en vert clair, mais les bords deviennent bleus; cette couleur bleue disparaît dès que l'on fait osciller la capsule de porcelaine qui a servi à produire la réaction, ce qui n'arrive point avec les acides biliaires. — L'acide phénique se comporte vis-à-vis du réactif de Fröhde comme les acides biliaires. La morphine donne également une coloration bleue violacée.

Sur la solanine et la solanidine; par M. O. Bach (2). — Si l'on mélange des volumes égaux d'acide sulfurique concentré

(1) Johannes Hoene. *Ueber die Anwesenheit der Gallensauren im physiologischen Harne*. Thèse de médecine. Dorpat, 1873.

(2) *American Journ. of Pharm.*, 1873, p. 484, d'après *Journal für praktische Chemie*, 1873, p. 248.

et d'alcool, et que l'on ajoute à ce mélange une trace de solanine, on produit une teinte rouge rosée; une plus grande quantité de solanine donne une coloration rouge cerise, qui disparaît en cinq à six heures; l'addition à la solanine d'un poids de morphine égal au sien n'altère pas la réaction. Ce caractère n'est pas sans importance, puisque la morphine et la solanine sont les seuls alcaloïdes que l'éther n'enlève pas à leurs solutions alcalines ou acides. La solanine donne une coloration jaune avec l'acide azotique concentré; au bout de quelques heures la liqueur dépose des flocons incolores, qui ne se colorent pas en bleu.

Recherche des alcalis dans le sulfate de magnésie; par M. E. BILTZ (1). — Pour mettre en évidence la présence d'une petite quantité de sulfate de soude dans le sulfate de magnésie du commerce, la Pharmacopée germanique prescrit d'en faire bouillir une prise d'essai avec trois fois son poids de carbonate de baryte pur (bien exempt d'alcali) et d'examiner si le liquide filtré a une réaction alcaline, due à la formation du carbonate de soude.

M. Biltz donne comme bien préférable le moyen suivant : il triture 2 grammes d'hydrate de chaux bien sec et exempt de toute trace d'alcali (préparé de préférence avec du marbre blanc), avec un poids égal du sulfate de magnésie à examiner, puis il ajoute de l'eau goutte à goutte pour faire de ce mélange une poudre grenue. Sur ce mélange, il verse 5 grammes d'un liquide formé de parties égales d'eau et d'alcool à 90°, il agite le tout fréquemment pendant une heure, puis il ajoute 10 grammes d'alcool absolu ; enfin, après une forte agitation, le tout est abandonné au repos. Le liquide devient bientôt limpide, on y plonge un papier de curcuma, en évitant soigneusement de le mettre au contact du dépôt. Si le sel de magnésie est pur, le papier de curcuma reste jaune; au contraire, il devient d'un rouge de sang si le sulfate de magnésie contient seulement 1 p. 100 de sulfate alcalin, par suite de la formation d'une petite proportion d'alcali caustique libre. Le papier de

(1) *Archiv. der Pharm.*, janv. 1874.

tournesol ne convient pas dans cette recherche; tandis que le papier de curcuma, dont la matière colorante est soluble dans l'alcool, accuse très-bien des traces d'alcali. Avec 1/2 p. 100 de sel de Glauber, ajouté à du sulfate de magnésie parfaitement pur, on obtient la réaction caractéristique de la présence d'un alcali.

Sur la préparation de l'acide valérianique; par M. O. FICINUS (1). — On peut obtenir de l'acide valérianique étendu, de la même façon qu'on prépare le vinaigre, en faisant agir un liquide alcoolique sur des copeaux de hêtre. Il suffit de substituer à ceux-ci des racines de valériane bien divisées, sur lesquelles on fait couler lentement de l'alcool amylique brut étendu. On reprend le liquide écoulé pour le verser de nouveau sur les racines jusqu'à ce que l'oxydation soit complète. Une température de 30 à 40° est la plus favorable à la réussite de l'opération. Ce procédé ne donne pas des résultats avantageux pratiquement; il exige beaucoup de temps, et il occasionne une assez grande perte de liquide par volatilisation; d'autre part, une partie de l'alcool amylique ne subit qu'une oxydation très-incomplète, il se forme de l'aldéhyde amylique et du valérianate d'oxyde d'amyle.

Récolte de l'opium en Suède; par M. ALMQUIST. (2) — A cause du bas prix de la main-d'œuvre en Suède, on a tenté la culture du pavot à opium dans ce pays. D'après M. E. Almquist, les essais pratiqués en 1871, au jardin botanique d'Upsal, ont donné un opium qui contenait 2,2 pour 100 d'eau, et dans lequel la méthode de Jacobson a permis de constater 12 p. 100 de morphine. La grêle a ravagé la plantation, et l'opium d'une deuxième récolte tardive contenait 2,2 p. 100 d'eau et 8 p. 100 de morphine.

C. MÉHU.

---

(1) *Archiv der Pharm.*, sept. 1873.
(2) *Neues Jahrb. f. Pharm.*, août 1873.

REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE
PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

Sur la coniférine et sa transformation en vanilline; par MM. F. Tiemann et W. Haarmann (1). — En 1861, M. Hartig (2) a découvert dans le cambium du *Larix europea* une matière organique cristallisée à laquelle il a donné le nom de *laricine* et qui, ayant été trouvée depuis dans le cambium de la plupart des conifères, a reçu le nom de *coniférine* (3). Cette substance, assez analogue à la salicine, a été étudiée par M. W. Kubel (4).

Pour préparer la coniférine on recueille le cambium de diverses conifères (*Larix europea*, *Abies excelsa*, *A. pectinata*, *Pinus strobus*) en raclant la surface du bois récemment dépouillé de son écorce et exprimant la masse obtenue. On sépare les matières albuminoïdes du suc trouble recueilli en le portant à l'ébullition et filtrant. Il suffit alors d'évaporer le liquide clair au cinquième de son volume primitif pour que par le refroidissement il laisse déposer des cristaux de coniférine; l'eau mère renferme des matières sucrées, entre autres de la pinite. On purifie la coniférine en exprimant ses cristaux, décolorant leur solution aqueuse bouillante par le noir animal, et les faisant cristalliser en dernier lieu dans l'alcool faible. Cette substance fond à 185°; elle est fort peu soluble dans l'eau froide et dans l'acool fort, très-soluble dans l'eau bouillante, insoluble dans l'éther. Elle est lévogyre. Elle ne précipite ni l'acétate ni le sous-acétate de plomb et ne se colore pas par le perchlorure de fer. L'acide chlorhydrique concentré et froid la

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1874, p. 608.

(2) *Jahrbuch für Forscher*, 1861, t. I, p. 263.

(3) D'après les auteurs, on a appelé aussi cette substance *abiétine*. Ses propriétés la distinguent nettement de l'*abiétine*, matière cristalline découverte par M. Cailliot dans la térébenthine de Strasbourg. (*Journal de pharmacie*, 1830, t. XVI, p. 436.)

(4) *Journal für praktische Chemie*, t. XCVII, p. 243. *Bulletin de la Société chimique*, t. VI, p. 410.

dissout sans se colorer, mais si l'on chauffe et si l'on évapore la liqueur, il se produit un précipité bleu indigo. L'acide sulfurique concentré la colore en violet foncé, et si l'on étend d'eau la liqueur, un précipité bleu identique au précédent se sépare : cette réaction, comme celle que fournit dans les mêmes conditions la salicine est d'une sensibilité extrême : il suffit, en effet, de toucher avec de l'acide sulfurique une coupure faite dans une des plantes citées plus haut pour obtenir la coloration violette caractéristique. Enfin, la coniférine est un glucoside dédoublable, d'après M. Kubel, en matières sucrées dextrogyres et en produits doués d'une forte odeur de vanille.

M. Kubel avait donné aux cristaux de coniférine la formule

$$C^{48}H^{32}O^{24} + 3H^2O^2 ;$$

ils renferment en effet de l'eau de cristallisation qu'ils perdent facilement à 100°. MM. Tiemann et Haarmann, qui ont repris l'étude de ce composé, lui donnent la formule suivante :

$$C^{32}H^{22}O^{16} + 2H^2O^2$$

qui rend mieux compte des dédoublements qu'il peut subir.

Le dédoublement de la coniférine peut être effectué, comme pour la plupart des glucosides, au moyen des acides dilués, mais la résinification rapide des produits formés en même temps que du glucose, ne permet pas de les étudier. On arrive à un meilleur résultat en employant l'émulsine. Si, en effet, on abandonne à une température voisine de 30° de la coniférine délayée dans dix fois son poids d'eau et additionnée de 20 à 30 centigrammes d'émulsine, la réaction se produit ; après une semaine les cristaux de coniférine ont disparu du mélange et ont été remplacés par des flocons d'une autre substance. Cette dernière étant soluble dans l'éther, il suffit d'agiter à plusieurs reprises la masse obtenue avec ce liquide et d'évaporer les solutions éthérées au bain-marie, de manière à obtenir une solution concentrée dans l'éther bouillant. En laissant ensuite refroidir, il se dépose des cristaux prismatiques qu'on purifie par une nouvelle cristallisation dans l'éther. Quant à la liqueur aqueuse, elle renferme seulement du glucose, de l'émulsine et un peu de coniférine non altérée. Le glucose et le composé cristallisé seraient donc les seuls produits de la réaction opérée par l'émulsine.

Le nouveau corps fond entre 73° et 74°; il est soluble dans l'éther, un peu soluble dans l'alcool, insoluble dans l'eau froide, difficilement soluble dans l'eau bouillante. Sa composition établie par plusieurs analyses est $C^{20}H^{12}O^{6}$. Dès lors la décomposition de la coniférine serait représentée par la formule suivante :

$$\underset{\text{Coniférine.}}{C^{32}H^{22}O^{16}} + H^{2}O^{2} = \underset{\text{Glucose.}}{C^{12}H^{12}O^{12}} + C^{20}H^{12}O^{6}.$$

Le produit de déboublement soumis en solution alcoolique à l'action des acides chlorhydrique et sulfurique étendus s'altère rapidement et se résinifie. Il est soluble dans les alcalis; les acides le précipitent de cette solution. L'acide sulfurique concentré le colore en rouge, puis le dissout en prenant la même coloration. Ce corps, inodore lorsqu'il est pur, ne tarde pas à prendre à l'air une odeur de vanille très-marquée que l'on perçoit également quand on oxyde le produit par l'acide chromique. En le chauffant avec un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse, il se dégage d'abord de l'aldéhyde ordinaire, puis un composé acide qui est soluble dans l'éther et que ce véhicule peut enlever au mélange par agitation; la solution évaporée abandonne des cristaux étoilés, fusibles à 81° et présentant l'odeur de la vanille. A l'analyse, ce dernier produit donne des résultats correspondant à la formule $C^{16}H^{8}O^{6}$. Enfin ses propriétés sont identiques à celles trouvées par M. Carles au givre de vanille (1).

La transformation qui donne naissance à la vanilline serait la suivante :

$$C^{20}H^{12}O^{6} + O^{2} = \underset{\text{Aldéhyde.}}{C^{4}H^{4}O^{2}} + \underset{\text{Vanilline.}}{C^{16}H^{8}O^{6}}.$$

L'identité de la vanilline et du composé obtenu par les auteurs en partant de la coniférine a été établie non-seulement par la comparaison des propriétés physiques et par la composition, mais encore en reproduisant avec le composé artificiel certains sels ainsi que les dérivés bromés et iodés étudiés par M. Carles avec le givre de vanille. Toutefois une divergence existe entre M. Carles et les chimistes allemands : d'après le premier, les alcalis caus-

(1) Voir ce recueil, t. XII, p. 254, et t. XVII, p. 106.

tiques fondus oxydent la vanilline en la transformant en un acide de formule $C^{16}H^{8}O^{8}$; d'après les nouvelles recherches, le produit de cette action ne serait autre que l'acide protocatéchique $C^{14}H^{6}O^{8}$, lequel d'ailleurs est facilement transformé en pyrocatéchine

$$\underset{\text{Ac. protocatéchique.}}{C^{14}H^{6}O^{8}} = \underset{\text{Pyrocatéchine.}}{C^{12}H^{6}O^{4}} + C^{2}O^{4}.$$

D'autre part, sous l'influence de l'acide chlorhydrique, la vanilline se scinde en éther méthylchlorhydrique et aldéhyde protocatéchique

$$\underset{\text{Vanilline.}}{C^{16}H^{8}O^{6}} + HCl = \underset{\text{Chlor. de méthyle.}}{C^{2}H^{3}Cl} + \underset{\text{Ald. protocatéch.}}{C^{14}H^{6}O^{6}}.$$

Une réaction du même genre se produit avec l'acide iodhydrique.

Ces faits tendent à faire considérer la vanilline comme constituant un dérivé méthylé de l'aldéhyde protocatéchique, susceptible de donner cette aldéhyde quand on enlève le groupe méthylique par les hydracides.

Ceci étant admis relativement à la vanilline, le produit de dédoublement de la coniférine qui l'engendre par oxydation avec formation d'aldéhyde, ne serait autre chose que l'éther éthylique de la vanilline.

Préparation des éthers; par M. E. Eghis (1). — Un grand nombre d'éthers composés se préparent en faisant agir sur le mélange d'acide organique et d'alcool à éthérifier de l'acide sulfurique. On admet généralement que dans ce cas il se forme d'abord de l'acide sulfovinique, qui serait dès lors le véritable agent d'éthérification. Dans cette hypothèse, l'acide sulfurique se trouvant régénéré pourrait agir de nouveau, de telle sorte qu'une quantité limitée de ce réactif serait capable d'éthérifier une quantité considérable d'alcool et d'acide organique. L'auteur a cherché à vérifier l'exactitude de ces suppositions. En chauffant à 130° de l'acide sulfurique et en y laissant tomber goutte à goutte un mélange d'alcool et d'acide acétique, il a

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VI, p. 1177.

obtenu un rendement considérable en éther : avec 10 grammes d'acide sulfurique, il a pu préparer 232 grammes d'éther. Ayant soumis à l'ébullition dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, un mélange de 20 grammes d'acide succinique, 8 grammes d'alcool et un gramme d'acide sulfurique, il a pu constater ensuite la présence dans le mélange de 25 grammes d'éther, au lieu de 29 grammes qui est la quantité théorique.

Action de l'hydrogène sur certaines solutions métalliques; par M. RUSSELL (1). — Lorsqu'on dirige un courant d'hydrogène complétement pur dans une solution d'azotate d'argent, il se forme un dépôt d'argent métallique, dépôt d'autant plus abondant qu'on emploie des solutions plus concentrées et plus chaudes. Simultanément les acides nitreux et l'argent mis en liberté réagissent l'un sur l'autre et donnent naissance à du nitrite d'argent, sel sur lequel l'hydrogène est sans action.

Les sels d'or, de platine et de palladium sont précipités par le courant d'hydrogène. Le nitrate de cuivre, dans les mêmes conditions, est transformé en nitrite et le nitrate mercurique en sous-sel.

Sur le chlorure d'aluminium; par M. P. CURIE (2). — Lorsqu'on dirige de la vapeur de sulfure de carbone sur de l'alumine portée à une haute température, du sulfure d'aluminium prend naissance en même temps que de l'oxysulfure de carbone,

$$Al^2O^3 + 3C^2S^4 = Al^2S^3 + 3C^2O^2S^2;$$

mais à cause de la température de l'expérience l'oxysulfure de carbone est immédiatement décomposé en oxyde de carbone et soufre.

Par double décomposition avec les chlorures, le sulfure d'aluminium ne peut être transformé facilement en chlorure, mais il produit facilement ce dernier quand on l'attaque par le gaz chlorhydrique.

---

(1) *Chemical News*, t. XXVIII, p. 277.
(2) *Chemical News*, t. XXVIII, p. 307.

Cette production par deux réactions successives du chlorure d'aluminium peut s'effectuer en une seule opération : il suffit de faire arriver sur de l'alumine chauffée un mélange de vapeurs de sulfure de carbone et de gaz chlorhydrique. Le sel obtenu est mélangé de soufre qu'on sépare par distillation. On peut préparer de même les chlorures de magnésium et de chrome.

Présence du didyme dans la scheelite; par M. CH. HORNER (1). — Le didyme existe dans le tungstate de chaux naturel du Piémont et dans celui du Cumberland en quantité suffisante pour que ces minéraux donnent directement au spectroscope les caractères si remarquables de ce métal. Les échantillons d'Amérique n'en contiennent pas.

Nouvelle synthèse du glycocolle; par M. A. EMMERLING (2). — Le cyanogène peut réagir sur l'acide iodhydrique en présence de l'eau; il se forme alors du glycocolle, de l'iode et de l'iodhydrate d'ammoniaque

$$C^4Az^2 + 5HI + 2H^2O^2 = C^4H^5AzO^4 + 4I + AzH^4I.$$

On effectue cette réaction en faisant passer du cyanogène gazeux dans une solution concentrée d'acide iodhydrique (densité 1,96) maintenue en ébullition dans un vase muni d'un appareil à reflux. Après quelque temps, on sépare par distillation l'acide non décomposé, on chasse l'ammoniaque en faisant bouillir le liquide avec de l'oxyde de plomb, on filtre, on précipite par l'hydrogène sulfuré le plomb dissous, et l'on sature par de l'hydrate de cuivre. La liqueur peut ensuite fournir des aiguilles bleues de glycocolate de cuivre en quantité relativement considérable.

Nouvelle synthèse de la guanidine; par M. G. DELITSCH (3). — La guanidine a déjà été obtenue synthétiquement

(1) *Chemical News*, t. XXVIII, p. 282.
(2) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VI, p. 1351.
(3) *Journal für praktische Chemie*, t. VIII, p. 240.

par différents procédés. L'auteur fait connaître un nouveau mode de formation de cet intéressant composé.

Lorsqu'on chauffe vers 220° le sulfocyanate d'ammoniaque, ce sel se décompose en dégageant de l'ammoniaque et du sulfure de carbone; le résidu de cette décomposition est un corps cristallin qui n'est autre chose que du sulfocyanate de guanidine. La réaction pourrait être représentée par la formule suivante :

$$3C^2AzS.AzH^4S = C^2S^4 + 2AzH^3 + C^2AzS.C^2H^6Az^3S.$$

Synthèse du phénanthrène au moyen du toluène; par M. C. Graebe (1). — En soumettant les vapeurs de toluène à l'action de la chaleur rouge, M. Berthelot a obtenu un certain nombre de carbures parmi lesquels figure l'anthracène. Les faits récemment découverts sur un isomère de l'anthracène, le phénanthrène, permettant de considérer comme probable la formation de ce carbure dans ces conditions, M. Graebe a répété l'expérience et a séparé par distillation les parties du produit qui bouillent entre 300° et 360°. En les faisant cristalliser dans l'alcool, il a séparé d'abord de l'anthracène, tandis que le phénanthrène était maintenu en dissolution dans les carbures qui l'accompagnent. Le séparer de ces derniers étant chose difficile, l'auteur l'a oxydé directement dans le mélange et l'a transformé ainsi en phénanthrènequinone qu'il a pu isoler au moyen du bisulfite de soude.

D'ailleurs les résultats obtenus sont identiques à ceux de M. Berthelot.

Sur l'eucalyptol; par MM. A. Faust et J. Homeyer (2). — Il y a quelque temps M. Cloez en étudiant l'huile essentielle d'*Eucalyptus globulus*, a isolé un principe qu'il a décrit sous le nom d'*eucalyptol* et qui constitue la plus grande partie de l'essence (3). D'après ces recherches l'eucalyptol est un composé oxygéné correspondant à la formule $C^{24}H^{20}O^2$. MM. Faust et

---

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VII, p. 48.

(2) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VII, p. 63.

(3) Voir ce recueil, t. XII, p. 101.

Homeyer, qui ont repris l'étude de cette substance, pensent que, préparée d'après les indications de M. Cloez, elle est un mélange d'un térébenthène et de cymène, et par conséquent ne renferme pas d'oxygène lorsqu'elle est pure, mais à l'air elle absorbe cet élément avec rapidité et se transforme peu à peu en une matière résineuse. De leurs analyses il résulterait qu'un carbure $C^{20}H^{16}$ bouillant entre 171° et 174°, inattaquable par le sodium, polymérisable par l'acide sulfurique, etc., constitue la plus forte partie du produit. Ce carbure oxydé par l'acide nitrique étendu donne de l'acide paratoluique et de l'acide téréphtalique. La présence du cymène paraît démontrée aux auteurs par l'expérience suivante : ils attaquent le mélange par l'acide sulfurique concentré qui polymérise le térébenthène, ajoutent de l'eau et distillent le tout; la vapeur d'eau entraîne une huile inattaquable par l'acide sulfurique et présentant tous les caractères du cymène.

Présence de la leucine dans le suc des pousses de Vitia sativa; par M. von Gorup-Besanez (1). — L'étude des liquides d'origine végétale et animale montre de plus en plus que la leucine et la tyrosine, que l'on a été amené tout d'abord à considérer comme des produits provenant uniquement du dédoublement artificiel des matières albuminoïdes, existent dans un grand nombre de liquides physiologiques.

M. Gorup-Besanez, en dialysant du suc obtenu des pousses étiolées de vesce et évaporant le liquide, a obtenu une quantité notable de leucine qui dans ces conditions accompagne l'asparagine. On l'isole des eaux mères de l'asparagine en poussant plus loin la concentration de celles-ci qui l'abandonnent alors par le refroidissement.

D'après l'auteur, la matière découverte par M. Reinsch dans le suc de *Chenopodium album* et décrite sous le nom de *chénopodine*, ne serait autre chose que de la leucine.

E. Jungfleisch.

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VII, p. 146.

Le Gérant : Georges MASSON.

2334 Paris. — Imprimerie Arnous de Rivière, rue Racine, 26.

JOURNAL
DE PHARMACIE
ET DE CHIMIE.

QUATRIÈME SÉRIE.

TOME VINGTIÈME.

PARIS. — IMPRIMERIE ARNOUS DE RIVIÈRE ET Cᵉ, RUE RACINE, 26.

JOURNAL

DE

PHARMACIE ET DE CHIMIE

PAR

MM. BUSSY, F. BOUDET, CAP,
BOUTRON-CHARLARD, FREMY, BUIGNET, GOBLEY, LÉON SOUBEIRAN,
POGGIALE ET REGNAULD,

CONTENANT

LES TRAVAUX DE LA SOCIÉTÉ DE PHARMACIE DE PARIS,

UNE REVUE MÉDICALE,

Par M. le Professeur GUBLER,

UNE REVUE DES TRAVAUX DE PHARMACIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER,

Par M. MÉHU,

ET

UNE REVUE DES TRAVAUX CHIMIQUES PUBLIÉS A L'ÉTRANGER,

PAR M. JUNGFLEISCH

CORRESPONDANTS :

GIRARDIN, à Rouen.
MORIN, à Genève.
SOBRERO, à Turin.
BÉCHAMP, à Montpellier.
REDWOOD, à Londres.
MALAGUTI, à Rennes.
JOHN ELIOT HOWARD (F. R. S.), à Londres.
DE VRY, à La Haye.
CHRISTISON, à Édimbourg.
JACQUEMIN, à Nancy.
DRAGENDORFF, à Dorpat.

Quatrième série.

TOME VINGTIÈME.

PARIS
G. MASSON, ÉDITEUR
LIBRAIRIE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE DE PARIS
17, place de l'École-de-Médecine.
1874

JOURNAL

DE PHARMACIE

ET DE CHIMIE.

IVe SÉRIE. — TOME XX. — ANNÉE 1874, IIe PARTIE.

Sur les mélanges réfrigérants; par M. BERTHELOT.

1. Les recherches que j'ai présentées à l'Académie sur les hydrates cristallisés de l'acide sulfurique, fournissent les données nécessaires pour calculer l'abaissement de température que ces hydrates développent, lorsqu'on les mélange avec de la neige ou de la glace pilée. Je crois utile d'entrer dans quelques détails à cet égard, ainsi que sur les mélanges réfrigérants en général.

2. L'effet thermique qui se produit lorsqu'on mélange de la neige avec l'acide sulfurique bihydraté cristallisé solide est la somme de trois effets, savoir : la fusion de cet acide, qui absorbe de la chaleur, la fusion de la glace, qui en absorbe également, enfin la combinaison des deux liquides, qui dégage de la chaleur. Soit, par exemple, 3 parties d'acide et 8 parties d'eau, c'est-à-dire en équivalents SO^4H,HO (58 grammes), et $17HO$ (153 grammes) les deux corps solides, et pris à 0° :

	Cal.	
La fusion de SO^4H,HO absorbe, d'après mes expériences	$-$ 1,840	
Celle de $17HO$ absorbe, d'après M. Desains, $0,715 \times 17$	$-$ 12,155	$-$ 9,015
L'union de SO^4H,HO avec $17HO$ dégage (les deux corps liquides)	$+$ 4,900	

Telle est la quantité de chaleur absorbée par 211 grammes du mélange. Pour avoir l'abaissement de température, il suffit de diviser par le produit du poids du mélange et de sa chaleur spécifique, soit par

$$211 \times 0,813 = 171,5; \quad \text{on trouve ainsi} \quad -52°,6.$$

Si l'on opérait à une température initiale différente et avec des composants refroidis à l'avance, un calcul fondé sur la formule qui exprime la variation de la chaleur des réactions avec la température (*Ann. de chim. et de phys.*, 4ᵉ série, t. VI, p. 304) montre que la chaleur absorbée s'accroît de U — V = — (0^{cal},1715—0,089), soit 1/110 environ pour chaque degré de moins dans la température initiale. En partant de — 20°, l'abaissement additionnel sera — 62°, etc.; il croît à mesure que la température initiale est plus basse, mais lentement.

Si l'on employait le bihydrate sulfurique à l'état liquide à 0°, la chaleur absorbée serait seulement — 7^{cal},155, et l'abaissement — 42°; à partir de — 20°, il serait — 50°, ce qui amène la température finale à — 70°.

Enfin le monohydrate sulfurique, SO^4H liquide, en présence de 18HO solide, à partir de zéro, absorbera seulement 4^{cal},025, en produisant — 23°,7.

Ces absorptions de chaleur et ces abaissements de température changent, on le voit, un peu avec la température initiale; les températures finales seront donc d'autant plus basses que l'on partira d'un mélange déjà plus refroidi. La seule limite est le *point de congélation* du mélange d'eau et d'acide sulfurique; or ce point est situé excessivement bas.

3. On trouve dans les auteurs que l'on peut obtenir un froid de — 32°,5 avec 3 parties de neige et 1 partie d'acide sulfurique liquide renfermant le cinquième de son poids d'eau additionnelle. Un mélange analogue, avec des matériaux refroidis préalablement à — 7°, abaisserait la température jusqu'à — 51°. Dès le XVIIIᵉ siècle, le mercure a pu être congelé avec de semblables mélanges de neige et d'acide sulfurique dilué. MM. Is. Pierre et Puchot, dans des expériences récentes, ont obtenu seulement — 26° avec le mélange de 3 parties de bihydrate cristallisé, et de 8 parties de glace pilée.

Tous ces nombres sont inférieurs à ceux de la théorie. Mais il convient d'observer que la chaleur se partage entres les substances mélangées et leurs enveloppes; le rayonnement entraîne des déperditions considérables. En outre, et ceci est la principale cause des différences observées, une partie de la glace demeure solide, et diminue proportionnellement le froid obtenu. La neige est préférable à la glace sous ce rapport.

4. C'est au moyen des mélanges d'acide nitrique dilué et de neige que l'on a surtout opéré au siècle dernier pour solidifier le mercure, problème qui a si fort préoccupé les chimistes d'autrefois. Voici le calcul relatif à l'un des mélanges les plus employés. Soit l'acide nitrique $AzO^6H + 3HO$, avec 2 fois son poids de neige ($10H^2O^2$); la chaleur absorbée à partir de 0° est — $11^{cal},000$; l'abaissement de température: — 56°.

5. En général, la production artificielle du froid repose sur l'un des trois artifices suivants, isolés ou réunis dans une même action :

1° Transformation d'un liquide ou d'un solide en gaz (vaporisation de l'éther, de l'acide sulfureux; bicarbonate traité par un acide);

2° Liquéfaction d'un solide au contact d'un liquide (solution des sels) ou d'un autre solide (acide sulfurique cristallisé et glace; glace et chlorure de calcium, etc.);

3° Réaction chimique opérée au sein d'un liquide, avec formation de substances dont la dissolution absorberait plus de chaleur que celle des composés primitifs (acétates alcalins dissous et acide tartrique dissous, d'après mes expériences); ou bien formation de corps qui se décomposent à mesure au sein de l'eau, tels que les sels des acides faibles (carbonate d'ammoniaque formé par le mélange d'un carbonate alcalin dissous et du sulfate ou de l'azotate d'ammoniaque dissous), les sels acides, etc.

6. Quelle que soit la réaction employée, l'abaissement de température $t - t_i$ peut être calculé d'après la connaissance de la chaleur absorbée dans la réaction, Q_t, du poids des produits entre lesquels elle se répartit, p, p', et de leurs chaleurs spécifiques, c, c', respectives

$$t - t_1 = \frac{Q_t}{\Sigma pc}.$$

Cet abaissement change lentement avec la température initiale t, toutes les fois que Q_t est considérable et que les chaleurs spécifiques peuvent être regardées comme constantes, ainsi que le montre la formule rappelée plus haut. D'ailleurs il est limité par les points de congélation des solutions salines, qui ne permettent pas d'abaisser indéfiniment la température.

Observons qu'aucun système n'est susceptible de produire un refroidissement comparable à celui d'une masse liquide qui se transforme intégralement en gaz, comme il est facile de le reconnaître par le calcul. Par exemple l'éther en se vaporisant produirait un abaissement théorique de — 192°; le sulfure de carbone, — 530°; l'ammoniaque liquéfiée, — 460°; le protoxyde d'azote, — 440°. Mais le refroidissement s'arrête bien au-dessous de ces termes purement virtuels, et cela dès que la tension de vapeur du liquide qui se change en gaz devient si faible, que le froid produit dans un temps donné est compensé par le rayonnement ambiant qui réchauffe le système. En fait, le froid produit par la vaporisation d'un liquide, même dans le vide, ne permet guère d'abaisser la température plus de 60 à 80° au-dessous du point d'ébullition de ce liquide sous la pression atmosphérique; on n'est parvenu à 100° que dans un seul cas jusqu'ici, celui de la congélation de l'eau dans le vide. Quoi qu'il en soit, ces chiffres, soit théoriques, soit pratiques, établissent qu'aucun procédé de refrodissement n'est comparable à la vaporisation; l'industrie est arrivée pratiquement au même résultat. Si je le rappelle ici, c'est pour montrer que les sources de froid dont nous disposons dans les gaz liquéfiés n'ont pas dit leur dernier mot. Par un emploi mieux dirigé des ressources que la théorie indique, on doit pouvoir aller beaucoup plus bas qu'on ne l'a fait jusqu'à présent, et approcher davantage de ce zéro absolu, que les doctrines actuelles semblent fixer vers — 273°.

Le pyrogallol en présence des sels de fer (suite) (1);

par E. Jacquemin,

Professeur de chimie à l'école supérieure de pharmacie de Nancy.

En présence des sels ferriques organiques, le pyrogallol ne se comporte plus comme avec les sels ferriques minéraux; il produit du bleu, soluble dans l'eau et persistant pendant quelques jours. Cette différence si singulière ne saurait être attribuée à une impureté du sel minéral due à quelques traces d'acide libre minéral : j'ai pris soin d'écarter cette objection en ajoutant aux dissolutions étendues une goutte d'ammoniaque qui précipitait de l'hydrate ferrique; la liqueur filtrée se colorait en bleu par l'acide pyrogallique, mais en une seconde ou deux le rouge brun apparaissait.

Le perchlorure et le sulfate ferrique, lorsqu'on les traite par un léger excès d'un sel organique alcalin ou alcalinoterreux, acquièrent aussi cette propriété de donner par le pyrogallol du bleu persistant. Il semblerait résulter de là que le ferricum d'une molécule à éléments organiques présente d'autres aptitudes que le ferricum des molécules à éléments minéraux. Toutefois il me paraît plus simple d'admettre pour l'interprétation des faits, en attendant la suite de mes recherches, que les éléments du pyrogallol s'unissent aux éléments de l'oxyde ferrique pour engendrer une base complexe pyrogalloferrique, dont les sels minéraux chlorure, nitrate, sulfate, sont rouges bruns, et dont les sels organiques sont bleus violacés. En effet, quand on traite le chlorure rouge brun pyrogalloferrique par de l'acétate de soude, il se forme du chlorure de sodium et de l'acétate bleu violacé pyrogalloferrique par suite du double échange. Et d'autre part, quand on ajoute à ce chlorure pyrogalloferrique une quantité suffisante d'ammoniaque, de potasse ou de soude, de baryte ou de chaux, on n'obtient jamais de précipité d'hydrate ferrique, mais une couleur rouge fuchsine foncée, due sans doute à l'hydrate pyrogalloferrique, base so-

(1) V. *Journal de pharmacie et de chimie*, t. XVIII, p. 385.

chlorure d'ammoniaque et du succinate de la base constituée par les éléments du pyrogallol et de l'oxyde ferrique.

Pyrogallol, gomme et perchlorure de fer. — On sait par les travaux de Lassaigne et les publications de M. Roussin, que l'un des caractères du mucilage de la gomme arabique c'est de donner avec les persels de fer un précipité abondant, rouge, gélatineux, transparent, qui ressemble à de la gelée de viande. Or, lorsqu'on ajoute d'abord à la gomme une solution de pyrogallol, puis du perchlorure de fer, il ne se forme plus de précipité, mais une couleur bleue soluble, qui passe au brun par un excès de perchlorure. Le gummate de chaux se comporte comme le succinate d'ammoniaque, il subit au contact du perchlorure une double décomposition qui produit du chlorure de calcium, et c'est au moment où le gummate ferrique prend naissance qu'intervient le pyrogallol pour s'unir à l'oxyde ferrique et former cette base composée dont le gummate est soluble et bleu comme le succinate, l'oxalate, le tartrate, le butyrate ou l'acétate.

Lorsque l'on opère avec de la gomme purifiée par attaque à l'acide chlorhydrique, précipitation par l'alcool et lavages avec ce corps jusqu'à parfaite élimination de l'excès d'acide chlorhydrique et du chlorure de calcium, lorsqu'on agite la dissolution d'acide gummique avec du pyrogallol et une goutte de perchlorure de fer, une coloration bleue se produit, mais ne dure qu'un instant, car le liquide passe très-vite au rouge brun, comme si le pyrogallol était simplement dissous dans l'eau pure.

(*La fin prochainement.*)

Nouvelles recherches sur le phosphore noir; par M. Blondlot.

On sait que le phosphore noir a été signalé pour la première fois par Thenard, qui l'ayant obtenu après avoir distillé le même phosphore un grand nombre de fois, avait émis l'opinion qu'il ne se produisait qu'avec du phosphore parfaitement pur. La question du phosphore noir avait été depuis longtemps controversée, lorsque, en 1865, j'entrepris moi-même sur ce

sujet quelques recherches qui m'amenèrent à adopter à peu près les idées de Thenard. Toutefois, en 1870, ayant étudié de nouveau la question, je suis arrivé à des résultats bien différents. Dans un mémoire publié dans ce recueil, t. XI, p. 447, j'établis en effet : 1° que le phosphore noir est du phosphore ordinaire, qui doit sa couleur à la dissémination dans sa masse d'une sorte de *pigmentum* excessivement ténu ; 2° qu'il est toujours facile de l'obtenir en distillant ou même en laissant longtemps à l'état de fusion du phosphore ordinaire en présence du mercure ou de ses composés, qui produisent le pigmentum ; 3° qu'aucune autre substance que le mercure n'est capable d'amener ce résultat.

Je croyais avoir suffisamment établi ces faits lorsque, dans ces derniers temps, un habile chimiste, M. Ritter, a présenté à l'Académie un mémoire dans lequel il attribue aussi à l'arsenic le rôle que j'attribuais au mercure exclusivement. C'est ce qui m'a engagé à reprendre une troisième fois ce sujet.

Avant d'exposer le résultat de la vérification que je me proposais, je crois devoir préciser ce qu'on doit entendre par phosphore noir. Or, ce qui caractérise essentiellement ce corps, c'est que, tant qu'il est à l'état de fusion, il ne diffère en rien du phosphore normal, tandis que, au moment où il se solidifie, il devient subitement noir, pour redevenir blanc par une nouvelle fusion, et ce indéfiniment : phénomènes que l'on a attribués avec raison à l'influence exercée sur la lumière par les corps très-divisés, telle que Tyndall l'a fait connaître. On a cru devoir attacher, dans le cas qui nous occupe, une grande importance à ce que la solidification du phosphore se fît avec rapidité par une sorte de trempage ; mais j'ai constaté maintes fois que cette condition n'était pas indispensable. Quoi qu'il en soit, on ne saurait confondre, comme on l'a fait, le véritable phosphore noir de Thenard avec du phosphore souillé par son mélange avec certains phosphures métalliques que l'on peut obtenir en distillant du phosphore avec les chlorures de ces métaux, notamment avec le chlorure de cuivre ; car ces phosphores noircis restent aussi noirs pendant la fusion qu'après leur solidification.

Les caractères de ce qu'on appelle le phosphore noir étant

ainsi bien définis, il s'agissait de vérifier si les préparations arsenicales pouvaient lui donner naissance. Dans ce but, j'ai d'abord distillé du phosphore normal avec des quantités variables d'acide arsénieux à l'état concret. J'ai répété l'expérience un grand nombre de fois, soit avec le même phosphore, soit avec du phosphore nouveau. Or, toujours le produit obtenu est resté, après sa solidification, aussi blanc que le phosphore le plus pur. M. Ritter paraissant attacher quelque importance à ce que le phosphore expérimenté eût d'abord séjourné pendant un certain temps dans des solutions arsenicales, j'ai ensuite pris le parti de ne le soumettre à la distillation qu'après qu'il eut été plongé dans une solution chlorhydrique d'acide arsénieux pendant un temps qui a varié de vingt-quatre heures à un mois, et toujours le résultat a *été le* même. Enfin, je n'ai pas réussi davantage en maintenant plus ou moins longtemps le phosphore en fusion dans ces mêmes solutions arsenicales, et en le trempant ensuite dans l'eau froide, à plusieurs reprises, conformément aux indications de l'auteur.

Toutefois, je dois dire que si l'arsenic n'engendre pas le phosphore noir, du moins ne met-il aucun obstacle à sa production ; ce dont je me suis assuré à plusieurs reprises, soit en distillant, soit en maintenant simplement à l'état de fusion du phosphore normal en présence du mercure et d'une solution arsenicale. C'est même ce qui expliquerait, selon moi, les résultats obtenus par M. Ritter, en admettant qu'il aurait employé dans ses expériences du phosphore qui, indépendamment de l'arsenic, contenait accidentellement une trace de mercure ; ce que l'on admettra facilement si l'on considère qu'il suffit, par exemple, que des bâtons de phosphore aient traversé la cuve à mercure pour que les globules presque imperceptibles de ce métal, adhérents à leur surface, donnent naissance à du phosphore noir après une ou plusieurs distillations.

Ce qui est certain, c'est qu'il m'a toujours été possible de constater la présence du mercure dans tous les phosphores noirs que j'ai obtenus, en m'y prenant de la manière suivante :

J'étire à la lampe un tube de verre et j'en ferme la pointe ; puis j'y introduis le phosphore noir avec du sulfure de car-

bone dans lequel il ne tarde pas à se dissoudre, à l'exception d'un léger précipité noir qui se rassemble dans l'extrémité effilée. Je décante alors la presque totalité de la solution et je traite le résidu dans une petite capsule avec quelques gouttes d'acide azotique. Après évaporation à siccité, je reprends par un peu d'eau acidulée par de l'acide chlorhydrique. Or, ce liquide étant déposé sur une lame de verre, ne tarde pas à y produire une tache mercurielle des plus évidentes.

S'il en est ainsi, on peut se demander pourquoi les autres corps étrangers qui souillent le phosphore n'y produisent pas le même phénomène physique. C'est un fait que je ne me charge pas d'expliquer. Toutefois je présume que cela tient à ce que le mercure est susceptible d'un degré de divisibilité que n'atteignent pas les autres corps.

Note sur les matières albuminoïdes; par M. A. Commaille.

M. Béchamp, dans une note importante, vient d'appeler de nouveau l'attention sur les matières albuminoïdes. Il démontre, par la différence de leur pouvoir rotatoire, que non-seulement chaque matière albuminoïde connue jusqu'ici forme une espèce chimique, mais encore que certaines de ces matières contiennent plusieurs albumines.

Le but de la présente note est de rappeler que, seul ou en collaboration de Millon, j'ai constamment soutenu qu'on ne pouvait admettre, avec certains chimistes, que les albumines ne fussent que de la protéine, ou toute autre substance unique, associée à des bases ou à des sels. Association établissant les différences déjà si grandes à la simple vue, comme à un examen approfondi.

Ainsi, avec Millon j'ai établi (ce qui avait déjà été admis, du reste, par Berzélius, Quevenne, etc.) que le lait ne contenait pas qu'une caséine, mais deux; qu'il contenait en outre une albumine, à laquelle j'ai donné le nom de *lactalbumine*, et aussi une autre matière albuminoïde que Millon et moi avons nommée *lactoprotéine*. Ne serait-ce pas la *galactozymase* de M. Béchamp?

Pour moi, j'ai toujours pensé que la lactoprotéine jouait un rôle prépondérant dans la coagulation spontanée du lait.

J'ai démontré que les substances albuminoïdes ne se combinent pas toutes avec le même poids de platine; ce qui, tout aussi bien que leur pouvoir rotatoire différent, peut en faire des espèces distinctes. Peut-on, en effet, s'appuyer uniquement sur ce pouvoir pour établir des espèces? Il ne serait pas difficile de trouver des exemples démontrant que des corps jouissant non-seulement d'une action différente sur la lumière polarisée, mais encore inverse, ne sont pas simplement isomères, mais absolument identiques!

En résumé, de leur pouvoir rotatoire différent, aussi bien que de leur combinaison platinique, on doit conclure que les matières albuminoïdes comprennent des espèces chimiques nettement isolées les unes des autres.

Les combinaisons platiniques tendent à démontrer que les albuminoïdes d'origine animale prennent généralement plus de métal que celles extraites des végétaux.

Au point de vue physiologique, il est important de savoir, par exemple, que la vitelline ressemble au blanc d'œuf durci (Pt = 8 p. 100); que l'albumine du lait et celle du liquide de l'ascite ressemblent à l'albumine du sérum du sang, et que les flocons qui nagent dans le même liquide de l'ascite sont identiques à la fibrine du sang (Pt = 8,50 p. 100), tandis que l'albumine de l'urine pathologique ne ressemble nullement à celle du sérum du sang, mais bien à celle qui constitue le globule sanguin (Pt = 10,50 p. 100); que l'albumine en dissolution dans le liquide du cerveau ou des muscles se rapproche tout à fait de la matière albuminoïde constituant la pulpe cérébrale et la fibre musculaire (Pt = 10,80 p. 100); que la caséine du lait, loin de ressembler à l'albumine du même liquide, doit être rapprochée de certains principes, abondamment répandus dans le règne végétal et qu'on a depuis longtemps désignés sous le nom de caséines végétales (Pt = 6,50 p. 100), tels que l'albumine qu'on retire de l'eau ayant servi à extraire le gluten, la fibrine du gluten, l'amandine, etc.

En un mot, il est intéressant de connaître que l'albumine du lait et celle du liquide de l'ascite ne sont autres que l'albu-

mine du sérum du sang, n'ayant subi aucune modification; identité déjà admise par M. Hoppe-Seyler, et que, dans le sang même, la fibrine n'est que cette albumine dissoute dans le sérum, ayant pris une autre figure, tandis que l'albumine des globules rouges s'en éloigne pour se confondre avec celle en dissolution dans le suc qui baigne la substance cérébrale et les muscles, suc qui fournit encore l'albumine de l'urine.

Je rappellerai ici que Millon et moi considérons les matières albuminoïdes comme des corps quaternaires, qu'on peut représenter comme étant des amides de leucine (acide capronamique) et de tyrosine, qui est, selon moi, l'amide de l'acide acétobenzoïque de Gerhardt

$$\left.\begin{matrix} C^{18}H^{9}O^{6} \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az,$$

homologue de l'acide anisamique

$$\left.\begin{matrix} C^{16}H^{7}O^{6} \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az,$$

lequel acide acétobenzoïque, étant l'anhydride des acides acétique et benzoïque, ne perd pas d'eau pour se combiner à AzH^3 et constituer l'amide tyrosine.

Sur quelques particularités de l'histoire de la caséine et de l'albumine, à propos d'une note de M. Commaille;
par M. A. Béchamp.

MM. Commaille et Millon admettent pour la caséine séchée dans le vide la formule

$$C^{108}H^{87}Az^{14}O^{29},5HO,$$

les 5 équivalents d'eau d'hydratation se dégageant à la température de 150°; ils supposent que la molécule de la caséine reste inaltérée après avoir subi l'action de la chaleur à ce degré: ce que je n'ai pas trouvé exact.

Action de la chaleur sur la caséine. — De la caséine très-pure, dont le pouvoir rotatoire était constant à 109°, a été com-

plétement séchée dans le vide sec, à la température ordinaire. Dans ces conditions la matière se dissout aisément dans une solution très-étendue de soude caustique ou de carbonate de soude. La quantité de soude caustique nécessaire et suffisante pour dissoudre 100 parties de caséine séchée dans le vide sec est de 1,4 parties, soit un équivalent pour deux fois la quantité qu'exprime la formule ci-dessus. Il faut un peu plus de soude dans le carbonate, quand on emploie ce sel, pour faire une dissolution de caséine. Cela posé, j'ai trouvé qu'à 140° déjà la caséine, au contact de l'air, perd 2,84 p. 100 après deux ou trois heures de chauffe. Le résidu étant repris par une dissolution alcaline, même plus concentrée que ci-dessus, ne se dissout plus tout entière. Un peu plus de la moitié refuse de se dissoudre, et la partie insoluble, lavée avec une grande quantité de solution alcaline, puis à l'eau pure, se gonfle énormément en une gelée transparente qui se contracte considérablement par la dessiccation. Quant à la partie dissoute, on en peut séparer, à l'aide de l'acide acétique, une matière qui se comporte comme la caséine, dont elle a sensiblement le pouvoir rotatoire de même sens. Il y a une troisième matière qui reste en dissolution après le traitement par l'acide acétique.

La caséine s'altère donc par l'action de la chaleur. Les résultats analytiques que j'ai obtenus ne sont pas encore suffisamment précis pour pouvoir les publier; mais ce qui précède suffit pour faire comprendre de quelles causes d'erreur peuvent être entachés des résultats où l'on n'a pas tenu compte des faits qui précèdent. J'ajoute que la combinaison sodique de la caséine résiste beaucoup mieux à la chaleur que la caséine isolée.

Action de l'acide acétique sur la caséine et l'albumine. — MM. Millon et Commaille ont analysé des combinaisons de caséine avec divers acides. D'après ces analyses, ces combinaisons admettent quelques centièmes de ces acides. Le composé chlorhydrique aurait pour formule

$$C^{108}H^{97}Az^{14}O^{22},HCl$$

renfermant 3,1 p. 100 d'acide chlorhydrique. La combinaison

nitrique contient 4,2 p. 100 d'acide nitrique et la combinaison sulfurique 8,2 p. 100 de ce dernier acide. Si l'on admettait ces résultats comme l'image des combinaisons dont la caséine est capable avec les acides, on s'en ferait une idée fausse.

J'ai publié le pouvoir rotatoire de la dissolution acétique de la caséine. Il est inférieur de plus de 25° à celui de la combinaison sodique. Je reviendrai sur cela dans mon mémoire. En attendant, ce résultat s'explique par ce qui suit.

La caséine peut fixer près du tiers de son poids d'acide acétique. Voici comment : la caséine est dissoute dans l'acide acétique à 3 ou 4 équivalents d'eau, après quoi on évapore dans le vide sur la chaux vive. La matière se dessèche en une masse cornée, dépourvue d'odeur, mais d'une saveur acide. La combinaison se détruit par l'eau ; 8gr,945 de caséine séchée dans le vide sec ont produit 12gr,1 de combinaison acétique, augmentation 33,1 p. 100. En la distillant avec de l'eau que l'on renouvelle, et en recueillant les eaux acides avec soin, on trouve, pour 12gr,1 de matière, 2gr,964 d'acide acétique inaltéré, donnant de l'acétate de soude cristallisé ; cela représente 24,5 p. 100 d'acide acétique dans la combinaison et conduit à admettre 6 à 7 équivalents de cet acide pour la quantité qu'exprime la formule de la caséine selon MM. Millon et Commaille. Sous l'influence de la chaleur, la combinaison acétique s'altère déjà avant 140°, mais retient encore plus de 15 p. 100 d'acide acétique qu'on n'en peut également dégager par l'action de l'eau. La combinaison obtenue dans le vide se dissout intégralement dans le carbonate de soude ; celle qui a été chauffée laisse une partie indissoute qui ressemble à celle que fournit la caséine pure. L'analyse élémentaire nous renseignera sur ces combinaisons et ces réactions. Mes résultats ne sont pas encore assez précis pour être publiés.

L'acide butyrique se combine aisément avec la caséine, et la combinaison retient également cet acide à une température voisine de 140°. J'étudie les combinaisons analogues avec d'autres acides de la même série.

Les albumines du blanc d'œuf s'unissent également avec l'acide acétique, et la combinaison, au lieu d'être soluble

dans l'acide acétique, comme celle de la caséine, y est insoluble. Ce n'est qu'en ajoutant peu à peu de l'acide acétique à une dissolution aqueuse de ces albumines que l'on peut obtenir des liqueurs pouvant être observées à l'appareil de polarisation. Les liqueurs évaporées avec précaution, même à 100°, retiennent de l'acide acétique.

J'arrive aux conséquences que M. Commaille déduit de ses analyses des combinaisons platiniques pour affirmer l'identité ou la diversté de nature des matières albuminoïdes. L'auteur dit entre autres : « l'albumine du lait et celle du liquide de l'ascite ne sont autres que l'albumine du sérum du sang n'ayant subi aucune modification », et cela, parce qu'il a trouvé dans les combinaisons platiniques de ces albumines la même quantité de platine. Je trouve ce motif insuffisant, et voici pourquoi. J'ai, autrefois, analysé la fécule, la dextrine et la gomme nitriques : elles contiennent la même quantité d'acide nitrique; est-ce que ce fait autorise à affirmer l'identité de la fécule, de la dextrine et de la gomme? Évidemment on ne peut rien conclure, ni relativement à l'identité, ni à la diversité, de ce que plusieurs matières se combinent avec une même quantité de platine; mais, même à d'autres points de vue que la diversité des pouvoirs rotatoires, l'identité à laquelle croit M. Commaille n'existe pas. L'albumine du sérum sanguin n'est pas unique, ainsi que je l'ai annoncé déjà, et elle diffère de la lactalbumine que j'ai étudiée; quant aux matières albuminoïdes des épanchements pathologiques et notamment de l'ascite, elles peuvent être multiples et sont différentes de celles du sang, ainsi que M. Birot, élève de mon laboratoire, le montrera bientôt. Je n'ajouterai plus qu'un mot sur ce point : la fibrine n'est pas ce que pense M. Commaille, et la substance qu'il appelle vitelline et qu'il compare au blanc d'œuf durci est tout simplement quelque chose d'organisé, de même que ce que, avec Millon, il a appelé *caséine insoluble*.

Quant à l'idée que MM. Millon et Commaille se font de la constitution des matières albuminoïdes, je l'ai émise plus développée, il y a dix-huit ans, dans ma thèse *Sur les matières albuminoïdes et leur transformation en urée*.

Du rôle des sels dans l'action des eaux potables sur le plomb;
par M. Fordos.

En continuant l'étude de l'action des eaux potables sur le plomb, je suis arrivé à des résultats qui me paraissent offrir de l'intérêt, et de nature à expliquer les accidents occasionnés par les eaux qui ont séjourné dans des réservoirs ou des tuyaux de plomb.

Tous les phénomènes que l'on observe, quand on étudie l'action des eaux sur le plomb, se trouvent facilement expliqués si l'on admet, comme premier effet, la formation d'oxyde de plomb en présence de l'eau aérée, que ce soit de l'eau distillée ou une eau potable quelconque. La diversité des phénomènes observés et des résultats obtenus dépend de la composition de l'eau.

Dans l'eau distillée, l'oxyde de plomb qui prend naissance se répand dans le liquide à l'état d'hydrate, sous forme d'un nuage blanc, jusqu'à ce qu'il rencontre l'acide carbonique de l'air pour se précipiter à l'état d'oxydo-carbonate hydraté. Ces faits ont été constatés par les chimistes.

Dans les eaux potables qui renferment du bicarbonate de chaux, l'oxyde de plomb se combine, comme je l'ai dit dans un précédent travail, avec une partie de l'acide carbonique du bicarbonate, d'où résultent du carbonate de plomb et du carbonate de chaux qui se précipitent. Le carbonate de plomb étant un sel insoluble, l'eau ne peut renfermer en dissolution qu'une quantité infinitésimale de plomb. C'est à la présence du bicarbonate de chaux que j'ai attribué l'absence, presque absolue, du plomb en dissolution dans les eaux potables qui ont circulé dans des conduites de plomb, du moins dans les conditions d'un usage journalier de l'eau, celle-ci n'ayant pas séjourné dans les tuyaux.

J'ai constaté depuis que le bicarbonate de magnésie joue le même rôle préservateur que le bicarbonate de chaux, et que dans le produit de l'action de l'eau sur la grenaille, il se trouve un peu de carbonate de magnésie, indépendamment du car-

bonate de plomb et du carbonate de chaux que j'ai indiqués.

Mais quel est le rôle des autres sels contenus naturellement ou accidentellement dans les eaux potables, tels que sulfates, chlorures, nitrates? Pour élucider cette question, j'ai examiné ce qui se passe quand on agite de la grenaille de plomb avec des solutions de ces différents sels, en prenant des solutions au millième, c'est-à-dire un gramme de sel pour 1,000 grammes d'eau distillée.

1° *Solution de sulfate de soude.* — Quand on agite cette solution avec de la grenaille de plomb en présence de l'air, l'action ne tarde pas à se produire; il se forme un précipité blanc composé de carbonate et de sulfate de plomb; ce dernier sel s'y trouve en quantité variable et minime. L'eau est devenue alcaline au papier de tournesol et se colore légèrement par l'hydrogène sulfuré. Elle renferme donc du plomb en dissolution. Que s'est-il passé? L'oxyde de plomb a réagi sur le sulfate de soude : de là du sulfate de plomb et de la soude libre; celle-ci, en présence de l'acide carbonique de l'air, devient carbonate et réagit à son tour sur le sulfate de plomb d'abord formé pour donner naissance à du carbonate de plomb, et le sulfate de soude se trouve régénéré, de sorte que l'on peut admettre que, si l'acide carbonique se trouvait en quantité suffisante, on n'obtiendrait que du carbonate de plomb. La présence du plomb dans la liqueur alcaline est facile à expliquer; d'abord le sulfate de plomb n'est pas tout à fait insoluble, et puis l'oxyde de plomb peut former avec la soude un plombate alcalin soluble.

2° *Solution de chlorure de sodium.* — Résultat analogue et même théorie. On obtient une liqueur alcaline contenant une petite quantité de plomb, et un précipité formé de carbonate de plomb et d'un peu de chlorure de plomb, combiné sans doute à un équivalent de carbonate, $PbCl + PbOCO^2$.

3° *Solution de chlorhydrate d'ammoniaque.* — Même résultat qu'avec le chlorure de sodium.

4° *Solution de nitrate de potasse.* — Même résultat et même théorie que précédemment. L'eau devient alcaline et renferme une faible quantité de plomb. Le précipité contient du carbonate de plomb et un peu de nitrate de plomb basique, proba-

blement du nitrate penta-basique ; car les réactifs n'indiquent qu'une faible quantité d'acide nitrique.

5° *Solution de nitrate d'ammoniaque.* — Cette solution offre cette particularité, qu'elle reste trouble après la réaction. Le précipité ne se forme pas facilement, et quand on veut le recueillir, la liqueur ne passe claire qu'après plusieurs filtrations. La liqueur renferme de l'ammoniaque libre, et elle se colore légèrement par l'hydrogène sulfuré. Le précipité est constitué presque uniquement de carbonate ou oxydo-carbonate de plomb ; il ne renferme que très-peu de sous-nitrate de plomb, car on ne constate par les réactifs que des traces d'acide nitrique.

6° *Solution saturée de sulfate de chaux.* — L'action sur la grenaille de plomb m'a paru un peu plus lente. — On obtient une liqueur légèrement alcaline, se colorant très-faiblement par l'hydrogène sulfuré. Le précipité renferme du sulfate de plomb, du carbonate de plomb et du carbonate de chaux. Ici la base du sel, la chaux, produit avec l'acide carbonique de l'air un composé insoluble qui se précipite et ne réagit pas sur le sulfate de plomb d'abord formé, comme dans les expériences précédentes. Le carbonate de plomb se forme et se précipite, en même temps que le carbonate de chaux, par l'intervention directe de l'acide carbonique de l'air.

7° *Solution saturée de sulfate de chaux additionnée de 1 volume de solution de chlorure de sodium à 1/1000.* — L'action a lieu assez rapidement. La liqueur devient alcaline et se colore plus fortement par l'hydrogène sulfuré que lorsque le sulfate de chaux est seul. Le chlorure de sodium facilite sans doute la solution du sulfate de plomb. Ce fait confirme des expériences déjà anciennes de M. Mialhe. Le précipité renferme du carbonate de plomb, du carbonate de chaux, du chlorure de plomb et très-peu de sulfate plombique.

8° *Solution de sulfate de magnésie.* — Même résultat qu'avec la solution de sulfate de chaux. — Seulement dans le précipité, le carbonate de chaux est remplacé par du carbonate ou oxydo-carbonate de magnésie, et l'eau ne renferme en dissolution que des traces de plomb.

Les expériences que je viens de rapporter permettent de

comprendre ce qui arrive quand on prolonge l'action des eaux potables sur le plomb. Dans un précédent travail, présenté à l'Académie des sciences le 17 novembre dernier et inséré dans le *Journal de pharmacie*, je n'ai donné que les résultats obtenus dans les premiers temps de l'action des eaux potables sur le plomb, c'est-à-dire tant que l'oxyde de plomb trouve, dans les bicarbonates de chaux et de magnésie, de l'acide carbonique pour former un carbonate insoluble. Si l'on prolonge l'action de l'eau sur la grenaille, on arrive à avoir une liqueur alcaline se colorant par l'hydrogène sulfuré. Ce phénomène se présénte lorsque l'oxyde de plomb réagit, comme je viens de l'indiquer, sur les chlorures et les sulfates contenus dans l'eau. Ici la présence des chlorures alcalins peut contribuer, d'après les expériences de M. Mialhe, à rendre partiellement solubles les sels de plomb insolubles, sulfate, oxydo-chlorure, sous-nitrate.

En appliquant ces faits aux conduites de plomb, on conçoit que l'eau qui a séjourné pendant longtemps dans des réservoirs ou des tuyaux de ce métal puisse devenir insalubre, tant par le plomb en solution que par les sels de plomb en suspension. L'expérience vient, du reste, à l'appui de cette opinion :

1° Au mois de novembre j'ai mis 220 grammes d'eau de l'Ourcq dans un tube de plomb neuf que j'ai agité de temps à autre. Le 1er avril j'en ai retiré l'eau pour l'examiner; elle était légèrement trouble; je l'ai laissée reposer dans un verre à expérience, et j'ai obtenu au fond du verre un très-faible dépôt que j'ai traité par l'acide acétique; il s'est produit une légère effervescence, et en ajoutant, après l'action de l'acide, une goutte ou deux de solution d'iodure de potassium, il s'est formé de l'iodure de plomb; il y avait donc dans l'eau du carbonate de plomb en suspension. Quant à l'eau, filtrée, elle ne s'est pas colorée d'une manière sensible par l'hydrogène sulfuré. Mais en l'évaporant, après avoir ajouté quelques gouttes d'acide nitrique, j'ai obtenu un résidu qui s'est coloré en jaune par l'iodure de potassium et en noir par l'acide sulfhydrique. L'eau renfermait donc en dissolution une très-minime quantité de plomb.

2° J'ai fermé, à la même époque, un des robinets de la pharmacie de l'hôpital de la Charité. Au mois de janvier je

l'ai ouvert pour en retirer 10 litres d'eau et en faire l'analyse : l'eau est sortie trouble, et, en la laissant reposer, j'ai obtenu un dépôt dans lequel j'ai trouvé des parcelles de carbonate de chaux contenant du plomb. Le dépôt, recueilli sur un filtre, m'a donné une quantité notable de plomb, lorsque j'ai incinéré le filtre et cherché le plomb dans les cendres. Quant à l'eau, elle ne contenait en dissolution qu'une quantité très-minime de plomb. Le robinet ayant été refermé, je l'ai ouvert de nouveau, le 1er avril, pour y prendre 3 litres d'eau; celle-ci est sortie trouble comme la première fois; elle contenait une quantité notable de carbonate de plomb en suspension et très-peu de plomb en dissolution. J'ai examiné l'eau du même robinet une troisième fois, le 7 avril, et j'ai obtenu les mêmes résultats.

Ces expériences prouvent que le carbonate de plomb que les eaux forment dans les tuyaux, comme je l'ai démontré dans un précédent travail déjà cité, est facilement entraîné, et qu'on peut le retrouver dans l'eau quand celle-ci a séjourné quelque temps dans les conduites; il n'est pas même nécessaire, pour cela, d'un long séjour, car j'ai trouvé du plomb sur des filtres qui avaient servi à filtrer un certain nombre de litres d'eau prise le matin aux robinets; et j'ai rencontré une quantité notable de plomb en examinant le dépôt recueilli sur le filtre d'une fontaine en grès. D'ailleurs, lorsque l'on examine les tuyaux qui ont servi et qui présentent un dépôt à l'intérieur, il suffit d'y passer une plume pour en détacher des particules poussiéreuses donnant avec les acides une dissolution plombique.

Je suis porté à croire, d'après des expériences récentes, que l'eau, sortant des tuyaux, entraîne incessamment des quantités variables et très-minimes de carbonate de plomb.

Les conséquences à tirer de toutes ces expériences, c'est qu'il est prudent, dans tous les cas, de filtrer l'eau sortant des conduites de plomb, avant de s'en servir pour l'alimentation, et de rejeter celle qui y a séjourné longtemps.

Note sur la purification de la cérébrine; par M. EDME BOURGOIN.

Dans un intéressant mémoire publié récemment (1), M. Gobley est revenu sur la cérébrine, ainsi que sur la lécithine, substances qu'il a retirées autrefois du jaune d'œuf. Il est d'avis que la cérébrine pure ne contient pas de phosphore. Pour l'obtenir privée de matière phosphorée, dit-il, il faut la traiter à plusieurs reprises par de l'alcool bouillant, ou faire digérer pendant longtemps la matière grasse du cerveau avec de l'ammoniaque.

Dans mes recherches chimiques sur le cerveau de l'homme (2), j'ai mis en pratique un moyen fort simple et très-expéditif pour arriver au même résultat. Voici en quoi il consiste.

La cérébrine est retirée du cerveau, à l'aide de l'alcool et de l'éther, par la méthode ordinaire. En cet état, elle contient toujours une petite quantité de phosphore. Pour la purifier, on la met en contact avec une quantité suffisante d'alcool à 90°. En élevant lentement et graduellement la température, et c'est en cela que consiste la partie délicate du procédé, la cérébrine se dissout avant l'ébullition, tandis qu'il reste comme résidu une matière visqueuse, phosphorée, adhérente au fond du vase. On décante alors rapidement le liquide, lequel laisse déposer la cérébrine par le refroidissement. On répète au besoin une seconde fois le même traitement. Ainsi obtenue, la cérébrine est exempte de phosphore.

Dans l'état actuel de la science, la véritable nature de ce corps n'est pas connue; elle ne pourra l'être qu'à la suite d'une étude analytique attentive, en examinant, par exemple, les produits de dédoublement de cette curieuse substance. Cependant on peut remarquer dès maintenant que, d'après sa composition centésimale, elle répond sensiblement, soit à une combinaison d'ammoniaque avec deux équivalents d'un acide

(1) *Journal de pharmacie et de chimie*, t. XIX, p. 346, 1874.
(2) Même recueil, t. III, p. 420, 1866.

dioxyoléique, soit à l'union de la choline ou d'un corps analogue avec un acide gras voisin de l'acide palmitique.

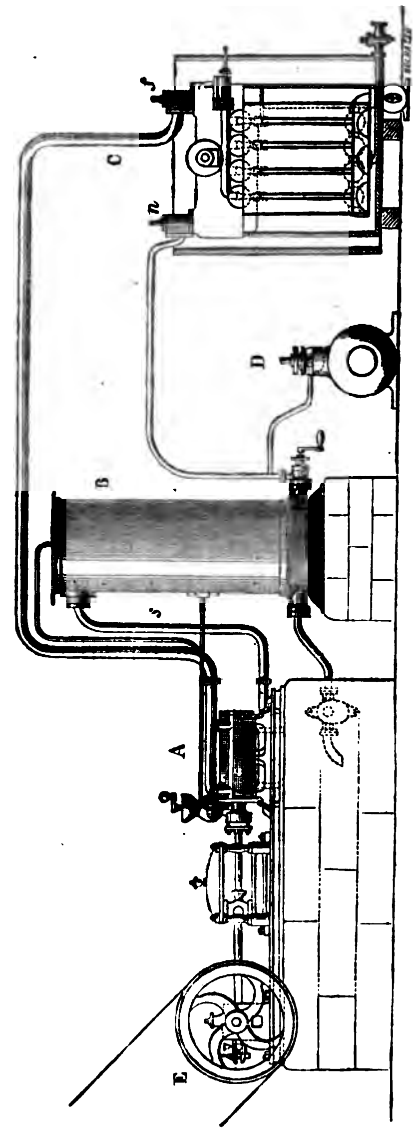
Comme M. Gobley, je pense que le protagon de Liebreich n'est pas un corps défini, mais un mélange formé de cérébrine et d'une quantité variable de matière visqueuse phosphorée, de lécithine sans doute. Le mode de purification si simple de la cérébrine, ainsi que les analyses suivantes, viennent à l'appui de cette manière de voir :

	Protagon. (Liebreich).		Cérébrine.			
			Fremy.	De Bibra.	Gobley.	Bourgoin.
C	66,2	67,4	66,7	66,66	66,85	66,34
H	11,1	11,9	10,6	10,58	10,82	10,96
Az	2,7	2,9	2,3	2,54	2,29	2,26
Ph	1,1	1,5	0,9	0,52	0'43	»
Oxygène (par différence)			19,5	19,7	19,6	20,4

Appareil pour la conservation des viandes et la fabrication de la glace au moyen de l'éther méthylique.

M. Poggiale a déjà fait connaître dans son rapport sur la conservation des viandes par le froid que le procédé employé à l'usine frigorifique d'Auteuil repose sur l'évaporation et la condensation de l'éther méthylique. (Voir ce *Recueil*, t. XIX, p. 391.) Les appareils se composent d'un frigorifère dans lequel a lieu l'évaporation de l'éther méthylique qui produit le froid, d'un condenseur refroidi par un courant d'eau ordinaire et d'une pompe de compression. Le passage de l'état liquide à l'état de vapeur et la condensation des vapeurs se renouvellent sans cesse, et c'est cette circulation continue qui produit le froid. Nous avons dit comment l'action frigorifique de cet éther était utilisée pour la conservation des viandes. Le principe est le même pour la fabrication de la glace.

Nous donnons ci-après la figure de l'appareil de M. Tellier.



A Pompe de compression mise en mouvement par la poulie volant E.

B Condenseur recevant par un tube *s* les vapeurs comprimées par la pompe A.

C Congélateur recevant l'éther liquéfié venant du condenseur par le robinet *n* et le laissant échapper à l'état de vapeurs par le robinet *f*, lequel permet leur retour à la pompe de compression A.

D Bouteille contenant de l'éther méthylique.

Sur un nouvel alcaloïde des quinquinas, la quinamine; par M. DE VRY (1).

En rendant compte dans le *Journal de pharmacie et de chimie*, t. XVI, 1872, p. 232, de la découverte de ce nouvel alcaloïde des quinquinas par M. Hesse, la rédaction dit avec raison :

« Avant d'admettre l'existence de cet alcaloïde, et malgré « la confiance qu'inspirent les travaux de M. Hesse, de nou- « velles expériences nous semblent nécessaires. »

J'ai été assez heureux de trouver cet alcaloïde dans un échantillon de quinquina rouge qui m'avait été confié par le gouvernement anglais pour en faire l'analyse. Ce quinquina provenait des plantations à Rungbee situé dans le Sikkim anglais, au pied de l'Himalaya et hors des tropiques. J'en ai retiré 0,38 p. 100 de quinamine de la manière suivante : Les alcaloïdes mixtes obtenus de cette écorce ont été transformés en sulfates neutres et la solution aqueuse de ces sels a été mélangée d'une solution de tartrate de potasse et de soude. La quinine et la cinchonidine sont ainsi éliminées sous forme de tartrates neutres très-peu solubles. Après les avoir séparés par un filtre, on a traité la liqueur filtrée par la soude caustique et l'éther et le mélange a été bien agité. La solution ethérée contenant la quinamine et l'alcaloïde amorphe qu'on trouve dans tous les quinquinas en quantité variable a été distillée et le résidu transformé en acétate neutre qu'on a dissous dans une assez grande quantité d'eau. En ajoutant à cette liqueur une solution de sulfocyanate de potassium, l'alcaloïde amorphe est précipité sous forme de sulfocyanate résineux mou, tandis que la quinamine reste en dissolution. C'est de cette dissolution que j'ai précipité au moyen de la soude caustique le nouvel alcaloide « *la quinamine* » que j'ai l'honneur de présenter à la Société. En la dissolvant dans l'alcool faible bouillant, elle cristallise par le refroidissement sous la forme du sulfate de quinine.

(1) Note présentée à la Société de pharmacie.

Sur la présence de l'ammoniaque à l'état de sel dans l'urine normale; par M. de Vry (1).

Dans la séance du 4 février 1874, M. Roucher a signalé comme un fait peu connu que l'urine renferme normalement dans la vessie et dans les reins de l'ammoniaque à l'état de sel.

Cette observation confirme le fait trouvé par moi il y a environ vingt-cinq ans et publié dans un journal de médecine hollandais. Comme l'acidité de l'urine normale met un obstacle à la précipitation du phosphate ammoniaco-magnésien, j'ajoutais à l'urine fraîche une petite quantité de bicarbonate de soude afin de la rendre légèrement alcaline. Après avoir filtré le liquide j'y ajoutais une petite quantité d'une solution de sulfate de magnésie, et en frottant les parois du verre avec une baguette je vis apparaître les stries bien connues du phosphate ammoniaco-magnésien. Comme cette expérience était déjà très-vieille, je l'ai répétée peu de jours avant mon départ pour Paris avec le même succès.

Quoique la solution de bicarbonate de soude ne soit pas précipitée par un sel magnésien, du moins immédiatement, il importe de ne pas dépasser la quantité nécessaire de sulfate de magnésie.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

Modifications apportées à la préparation du fer réduit par l'hydrogène, dans le but de l'obtenir complétement pur; par M. Crolas, pharmacien.

Les matières premières employées ordinairement pour préparer le fer réduit par l'hydrogène sont le fer du commerce, l'acide chlorhydrique, le carbonate de soude et l'eau. Or, dans le fer, on

(1) Note présentée à la Société de pharmacie.

rencontre du soufre, du phosphore, de l'arsenic; dans l'acide chlorhydrique, de l'arsenic et de l'acide sulfurique; dans le carbonate de soude, des sulfates; dans l'eau, aussi des sulfates.

Dans l'attaque du fer par l'acide chlorhydrique, pour obtenir soit le sel de fer qui servira à la préparation de l'oxyde, soit l'hydrogène nécessaire à la réduction de cet oxyde, il se produit de l'hydrogène sulfuré, phosphoré et arsénié; le chlorure de fer obtenu contiendra des sulfates, et précipité par le carbonate de soude, il donnera un oxyde gélatineux retenant le sulfate de soude contenu dans le carbonate, plus le sulfate de chaux fourni par l'eau employée soit à la dissolution du carbonate, soit à la préparation de l'hydrogène. Ces sulfates, incomplétement enlevés par les eaux de lavage, se transformeront en sulfure de fer pendant la réduction.

D'après ce qui précède et vis-à-vis de l'impossibilité de se procurer des matières premières pures, il faut absolument arriver : 1° à purifier l'hydrogène; 2° à priver l'oxyde et l'eau employée des sulfates qu'ils contiennent.

Pour arriver au premier résultat, nous suivons le procédé indiqué par MM. Dumas et Boussingault, qui, appliqué avec soin, donne un hydrogène parfaitement pur.

En employant les moyens indiqués jusqu'à présent, il est impossible d'obtenir un oxyde exempt de sulfates. En effet, la nature même de ce précipité s'oppose à un lavage complet, quelle que soit la quantité d'eau employée, fût-ce même de l'eau distillée. Aussi avons-nous été amené à apporter à la préparation de l'oxyde les modifications que nous allons indiquer.

Le premier moyen qui nous a réussi consiste à prendre du protochlorure de fer, à le priver des sulfates qu'il contient, au moyen du chlorure de baryum, à faire cristalliser ce sel pour séparer le chlorure de baryum qui pourrait être en excès, à le dissoudre dans de l'eau distillée, puis à précipiter cette solution par l'ammoniaque du commerce, que l'on trouve aujourd'hui exempte de sulfate. Par ce moyen, nous évitons les lavages de l'oxyde; car il suffit, pour chasser le chlorhydrate d'ammoniaque formé et retenu par le précipité, de chauffer ce dernier jusqu'au rouge. Nous obtenons ainsi un oxyde exempt de sulfure qui,

au contact d'un hydrogène pur, donnera un fer réduit, remplissant toutes les conditions désirables.

Le second moyen que nous avons employé avec succès est fondé sur la transformation en oxyde du protochlorure de fer exempt de sulfate, par sa calcination au contact de l'air. Cette opération présente quelques difficulés et marche très-lentement.

Pour éviter la formation de l'oxyde Fe^2O, nous disposons, entre les flacons laveurs de l'hydrogène et les cornues à réduction, un tube de fer garni de tournure portée au rouge sombre; l'hydrogène, en le traversant, se dessèche complétement et ne donne plus lieu à cet oxyde, que l'on observe d'une façon constante quand on ne prend pas cette précaution.

Le fer préparé par notre procédé est chimiquement pur, et ne donne jamais naissance à de l'hydrogène sulfuré pendant son séjour dans l'estomac.

Pour doser le fer nous n'employons pas l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique. Nous donnons la préférence à l'acide oxalique, qu'il est facile de se procurer pur et qui décompose parfaitement le sulfure de fer sans jamais donner naissance à l'hydrogène sulfuré, qui peut être une cause d'erreur en agissant sur le papier de plomb employé dans ces recherches.

Sur un nouveau saccharimètre et sur un moyen pour rendre la flamme de la soude absolument monochromatique; par M. Laurent.

Tout saccharimètre se compose d'un polariseur placé devant une flamme et, à une certaine distance, d'un analyseur armé d'une petite lunette. Entre les deux, se place la solution qui a la propriété de faire tourner le plan de polarisation des divers rayons polarisés qui la traversent suivant des angles différents. Si l'on emploie une lumière monochromatique, il suffit alors de faire tourner l'analyseur d'un angle égal à celui dont aura tourné le plan de polarisation du rayon donné. Le point capi-

tal, et dont dépend la précision de l'instrument, consiste dans l'appréciation exacte de l'extinction réelle ou relative.

L'instrument que j'ai l'honneur de présenter se compose d'un prisme biréfringent ordinaire pour polariseur, et d'un Nicol pour analyseur; ce dernier est fixé, ainsi qu'une petite lunette de Galilée, sur une alidade avec laquelle ils tournent. La partie nouvelle consiste en une plaque de gypse clivé mince et couvrant la moitié d'un diaphragme situé entre le polariseur et l'analyseur. Placée entre deux Nicols, dont les sections principales sont perpendiculaires, cette plaque donne le jaune du deuxième ordre, correspondant à la raie D de la soude, soit avec la lumière blanche, soit avec la lumière jaune. Si les Nicols ont leurs sections parallèles avec la lumière blanche, on a la couleur complémentaire bleu violet; avec la lumière jaune, on a du noir : c'est cette remarque qui m'a servi de point de départ.

Cette plaque est fixe, mais le polariseur peut tourner; quand il marque zéro, ainsi que l'alidade, on a pour les deux moitiés du diaphragme l'extinction complète. Si le polariseur marque 2 degrés, par exemple, on n'a plus l'extinction complète, mais les moitiés sont encore de même nuance; alors, en tournant l'alidade de 2 degrés à gauche, l'une des moitiés devient noire tandis que l'autre s'éclaircit; en tournant l'alidade de 2 degrés à droite, on a l'apparence inverse. En tournant le polariseur même de l'angle maximum, 45 degrés, on a les mêmes phénomènes.

La ligne de séparation est aussi un clivage, de sorte qu'elle est très-fine et disparaît même quand on établit l'égalité de nuances.

Cette plaque de gypse produit donc très-simplement l'effet d'un polariseur en deux parties, dont les sections principales feraient entre elles un certain angle, et, de plus, elle permet, sans complication, de rendre cet angle variable de zéro à 45 degrés, ce qui peut être d'un précieux avantage dans les applications; car, un liquide plus ou moins décoloré étant donné, on pourra choisir l'angle qui donnera le maximum de précision.

L'agencement mécanique de l'appareil présente aussi quelques particularités : une petite glace, fixée sur le porte-loupe,

renvoie la lumière du bec sur les divisions et évite l'emploi d'une lumière accessoire. Il y a deux divisions : l'une en degrés saccharimétriques, l'autre en degrés ordinaires; je les ai placées toutes deux concentriquement à la partie supérieure, ce qui en rend la lecture plus facile. La mise au zéro se fait au moyen d'un bouton molleté et d'un ressort antagoniste qui évite le jeu. Je propose même de supprimer tout à fait ce mouvement, en faisant commencer la chiffraison à l'extrêmité gauche des divisions. Le résultat serait donné par une simple soustraction, et l'on éviterait de remettre souvent au zéro, ce qui, dans la pratique, est une cause d'erreur assez fréquente.

J'indiquerai maintenant un moyen simple pour rendre la flamme de la soude tout à fait monochromatique, moyen pouvant s'appliquer aux saccharimètres et à tous les cas où l'on a besoin d'une lumière très-homogène.

Il consiste à interposer, entre la flamme et le polariseur, une plaque de bichromate de potasse clivé, qui a la propriété d'absorber les rayons violets, les rayons bleus et une partie des rayons verts que renferme la flamme de la soude, rayons qui diminuent la précision, quand on veut établir l'égalité de nuances, en donnant des couleurs différentes aux deux moitiés du diaphragme.

Sur un nouveau procédé pour l'étude et le dosage de l'alcool des vins; par M. Duclaux (1).

Lorsqu'à un certain volume d'eau on ajoute des quantités d'alcool de plus en plus considérables, on diminue à la fois la densité et la tension superficielle des mélanges obtenus, et, par suite, on voit augmenter le nombre des gouttes qu'ils fournissent quand on les fait écouler lentement par un orifice déterminé. Si l'on donne à cet orifice des dimensions constantes,

(1) Dans une note adressée à l'Académie des sciences, M. Salleron a réclamé la priorité de l'application des phénomènes capillaires à certains essais quantitatifs et notamment au dosage de l'alcool. Pour les vins, il est nécessaire, suivant lui, d'en distiller une petite quantité et d'en déduire la richesse du poids des gouttes du produit distillé. P.

le nombre de gouttes correspondant à chaque mélange alcoolique est constant aussi, et les variations qu'il subit, d'un mélange à un autre, sont assez grandes poûr qu'on puisse fonder sur cette remarque un procédé alcoométrique très-sensible, dans les limites où l'alcoomètre ordinaire est paresseux et incertain dans ses indications.

L'instrument que je propose est un *compte-gouttes-pipette* très-simple, du volume de 5 centimètres cubes. On le remplit de l'alcool à étudier, et on laisse couler, en comptant le nombre des gouttes. On en conclut le titre alcoolique, au moyen de tables que j'ai dressées pour diverses températures. Mais là ne se borne pas l'utilité de ce petit appareil.

Je m'en sers d'abord pour trouver, avec une approximation très-grande et sans distillation préalable, le titre alcoolique des vins. Dans ces liquides, la densité varie, comme on sait, très-peu, et est toujours très-voisine de celle de l'eau. D'un autre côté, je montre que leur tension superficielle dépend uniquement de l'alcool qu'ils renferment. Il suffit donc de les faire écouler au travers du compte-gouttes, pour savoir ce qu'ils ont d'alcool, et je donne encore pour cela des tables de correspondance pour diverses températures.

Enfin si l'on ajoute, à un alcool ou à de l'eau, de faibles traces d'une substance à équivalent organique élevé, et par conséquent à tension superficielle faible, tels que l'éther acétique, l'alcool butylique, amylique, etc., le nombre de gouttes de cet alcool ou de l'eau s'élève très-sensiblement. On peut, par exemple, produire un effet mesurable avec 1/4000 d'éther acétique. Le compte-gouttes peut donc permettre d'étudier et de suivre des réactions se produisant entre des quantités presque infinitésimales de matière, ou bien de déceler les proportions de certaines substances qu'aucun autre procédé n'indiquerait, et d'en mesurer approximativement les proportions.

Je m'en suis servi pour l'examen des alcools que l'on retire des vins par distillation, et je puis, à son aide et en opérant sur quelques centimètres cubes de liquide, voir s'ils renferment plus ou moins de matières autres que l'alcool. J'ai pu isoler ces matières et constater qu'elles sont très-probablement des alcools de degrés supérieurs.

Sur l'existence de deux modifications isomériques du sulfate de soude anhydre; par M. L. C. de Coppet.

Le sulfate de soude anhydre, que l'on peut obtenir en desséchant le sel de Glauber $Na^2SO^4,10H^2O$ à la température ordinaire, n'est pas identiqne, sous tous les rapports, avec le sulfate de soude anhydre préparé en chauffant le sel de Glauber à une température supérieure à 33° C. La première de ces modifications, que j'appellerai la modification α, se distingue notamment de la seconde en ce qu'elle provoque *toujours* par son contact la formation immédiate de cristaux de sel de Glauber dans la solution sursaturée de ce sel; l'autre, la modification β, non-seulement n'a pas cette propriété, mais, en la dissolvant dans l'eau froide, on peut obtenir, sans chauffer, la solution dite sursaturée. La modification α, chauffée un peu au-dessus de 33°, se transforme en la modification β.

Une certaine quantité de sel de la modification α a été chauffée pendant deux heures entre 32° et 32°,5, et employée ensuite à un grand nombre d'essais. Toujours, à l'instant même de son contact avec la solution sursaturée, il a provoqué la cristallisation de l'hydrate $Na^2SO^4,10H^2O$. Trois portions de ce même sel ont été chauffées ensuite successivement à 33°,0, à 33°,5 et à 34°,5. Le sel chauffé à 34°,5 avait complétement perdu le pouvoir de faire cristalliser l'hydrate $Na^2SO^4,10H^2O$; mais, dans les solutions suffisamment concentrées, il a provoqué la cristallisation de l'hydrate $Na^2SO^4,7H^2O$. Quant aux portions chauffées à 33°,0 et à 33°,5, elles se sont comportées d'une manière assez singulière : elles n'ont pas provoqué la cristallisation de $Na^2SO^4,10H^2O$ au moment même du contact; mais au bout de cinq à vingt secondes, lorsque le sel était au sein de la solution ou tombé au fond du vase, la cristallisation a commencé, généralement en plusieurs endroits simultanément.

Ces résultats et d'autres semblables indiquent que c'est entre 33 et 34° que la modification α se transforme en β. Je ne sais si celle-ci peut se maintenir indéfiniment à la température or-

dinaire, ou si elle redevient à la longue modification α. En tout cas, elle se conserve plusieurs jours.

On sait que c'est à 33° que le sel de Glauber commence à se liquéfier dans son eau de cristallisation ; c'est aussi la température de son maximum de solubilité. Enfin, d'après des expériences déjà anciennes de Arrot, le sulfate de soude peut former certains sels doubles avec les sulfates magnésiens, lorsque leurs solutions mélangées cristallisent au-dessus de 36°,5; ces sels doubles ne se forment pas si la température est plus basse.

Réaction du chlorure d'argent sur le biiodure de phosphore; par M. Arm. Gautier.

L'existence du biiodure de phosphore et celle de l'hydrogène phosphoré spontanément inflammable, auquel M. P. Thenard assigne la formule PH^2, pouvait faire présumer, par analogie, qu'en se plaçant dans des conditions favorables il serait possible d'obtenir le bichlorure de phosphore PCl^2 correspondant au biiodure bien connu PI^2.

C'est pour contrôler cette hypothèse, et sans grand espoir de succès d'ailleurs, que j'ai tenté de faire réagir le chlorure d'argent sur le biiodure de phosphore. On sait, en effet, que l'affinité de l'iode pour l'argent est telle, que dans une foule de conditions le chlorure de ce métal échange son chlore contre l'iode des corps avec lesquels on le met en contact.

Après avoir pulvérisé 50 grammes de biiodure de phosphore pur dans un courant d'air sec, je l'ai placé dans un ballon et mélangé avec 6 grammes de chlorure d'argent desséché réduit en poudre fine. Ces quantités sont telles que, pour l'équation hypothétique

$$3PI^2 + 6AgCl = 3PCl^2 + 6AgI,$$

il y ait un petit excès de chlorure d'argent.

La réaction commence à froid, et, si l'on chauffe légèrement vers 100°, il distille un liquide incolore qui, recueilli et redistillé, bout entièrement de 76° à 78°. Ce liquide fumant à l'air

n'est autre que du trichlorure de phosphore PCl^3, comme on s'en est assuré par ses diverses réactions.

Si l'on continue à chauffer le ballon au bain d'huile, on voit passer, vers 280° à 300°, un corps en gouttelettes huileuses très-réfringentes, qui se condensent sur les parties froides. Lorsqu'on ouvre le ballon, ces gouttelettes s'enflamment spontanément. Lorsqu'elles sont solidifiées, elles s'allument aisément par la moindre friction, tandis qu'il se forme d'abondantes fumées d'acide phosphorique. Ce corps n'est donc autre que du phosphore ordinaire. Il reste dans le ballon de l'iodure d'argent mêlé de l'excès de chlorure et d'une trace de phosphore amorphe.

La réaction du chlorure d'argent sur le biiodure de phosphore a donc lieu d'après l'équation suivante :

$$3PI^2 + 6AgCl = 2PCl^3 + 6AgI + P.$$

J'ai été frappé, à divers points de vue, de la singularité de cette réaction. Elle donne lieu aux remarques suivantes :

1° Lorsque le chlore déplace l'iode dans le biiodure de phosphore, cette réaction, même lorsqu'elle se produit à basse température, ne conserve pas au biiodure son type primitif; 2 atomes d'iode sont remplacés par 3 atomes de chlore, sans que nous soyons autorisés à en conclure que ces deux groupes de métalloïdes soient équivalents, car, dans cette substitution anormale, l'état de saturation des corps réagissants et des produits de la réaction n'est pas resté le même.

2° Le chlorure d'argent met en liberté, à basse température, une partie du phosphore du biiodure, réaction au moins singulière, si l'on considère qu'elle est provoquée par un corps chimiquement saturé, le chlorure d'argent, agissant sur un composé formé avec une énergique émission de chaleur.

3° Le phosphore ainsi produit est du phosphore *ordinaire*. Or on sait que Brodie a démontré que, sous l'influence de l'iode, le phosphore ordinaire passe à l'état de phosphore amorphe. Il était donc, en apparence, logique d'admettre que le phosphore devait être à l'état de phosphore rouge dans son biiodure, et que ce dernier corps faisait partie de la série de ces combinaisons que M. Lemoine et moi-même avons décrites, et qui,

d'après toutes leurs réactions, paraissent contenir du phosphore à l'état amorphe, ou tout au moins en dériver et le reproduire aisément. Cette hypothèse était jusqu'à un certain point appuyée par la singularité du type du composé PI^2, comparé aux autres combinaisons du phosphore avec le chlore ou le brome. La réaction du chlorure d'argent sur le biiodure de phosphore est contraire à ce point de vue théorique.

Sur l'amidon soluble; par M. MUSCULUS.

Les chimistes ne sont pas d'accord sur ce que l'on doit entendre par *amidon soluble*. Les uns considèrent comme tel la matière colorable en bleu par l'iode, qu'on peut enlever à l'amidon au moyen de l'eau et que M. Vaegeli a appelée *granulose*. Pour les autres, la substance colorable en violet par l'iode, que M. Béchamp a obtenue en attaquant l'amidon avec l'acide sulfurique, serait le véritable amidon soluble. Mais la granulose n'est pas réellement soluble dans l'eau et l'amidon soluble de M. Béchamp est un mélange de plusieurs substances.

J'ai fait connaître, sous le nom de *dextrine globulisée*, insoluble dans l'eau froide, un corps que j'ai obtenu en dissolvant l'amidon dans l'eau acidulée bouillante et en évaporant, après saturation de l'acide et filtration, en consistance de sirop. Il se fait un dépôt abondant de granules insolubles dans l'eau froide et solubles seulement à 50°, ce qui permet de les laver et de les débarrasser ainsi de la dextrine et de la glucose qui les accompagnent. Avec l'alcool on peut également leur enlever un peu de granulose qu'ils renferment encore. On possède alors de l'amidon soluble, entièrement pur; les granules qui le composent sont des grains d'amidon privés de leur organisation.

L'énumération des propriétés de ce produit démontrera cette assertion : séché à l'air, il est blanc et ressemble à de l'amidon. Fraîchement lavé, il est insoluble dans l'eau froide et ne réduit pas les sels de cuivre; mais, si on le laisse quelque temps en contact avec l'eau, il s'y dissout sensiblement, en même temps qu'il s'y forme un peu de sucre.

Son pouvoir rotatoire est presque quadruple de celui de la

glucose déshydratée. Il se dissout entièrement dans l'eau à 50° et ne se précipite pas par le refoidissement. Par l'évaporation, on obtient un résidu qui a repris son insolubilité dans l'eau froide. Pour le redissoudre, on est obligé de chauffer jusqu'à l'ébullition, ou de le faire digérer avec de l'eau pendant une demi-heure au bain-marie à 100°. L'alcool le précipite également de ses dissolutions et le restitue à l'état insoluble. On obtient le même résultat en faisant geler sa solution dans un mélange réfrigérant. Quand la glace est fondue, on le retrouve au fond du vase à l'état de précipité blanc.

Quand il est mêlé avec de la dextrine et de la glucose, comme dans la liqueur mère où se sont formés les granules, toutes ces propriétés disparaissent. Quoique cette liqueur en contienne encore beaucoup, il est impossible de l'obtenir à l'état insoluble, mais, si l'on enlève une partie des substances étrangères par des précipitations fractionnées avec l'alcool, ses propriétés caractéristiques reparaissent.

La dextrine du commerce, qui est un mélange analogue, se comporte de même. Avec l'alcool, j'ai pu en retirer des granules d'amidon solubles. On arrive à un meilleur résultat en évaporant sa solution en consistance de sirop et l'additionnant d'un peu d'alcool pour empêcher les moisissures. Au bout de quelques mois, il se forme un dépôt insoluble dans l'eau froide et jouissant de toutes les propriétés énumérées ci-dessus.

Les granules artificiels d'amidon donnent avec l'iode toutes les couleurs que l'on obtient avec les grains naturels et de plus celle que fournit la dextrine, suivant la disposition de leurs molécules, disposition qu'on peut faire varier à volonté. Ainsi, une solution étendue prend une couleur rouge pur ; quand elle est concentrée jusqu'à saturation, l'iode y fait naître une teinte violette.

En mettant un excès d'iode dans une solution moyennement étendue de façon à obtenir une couleur foncée d'un rouge brun et en laissant évaporer à l'air libre, on voit la teinte virer de plus en plus au violet, et, quand la concentration est assez grande, on observe une magnifique coloration d'un bleu pur. Si l'on ajoute alors de l'eau, la couleur violette reparaît pour être remplacée bientôt par le rouge pur.

Au lieu de concentrer le liquide rouge par l'évaporation, on peut y ajouter un sel neutre, avide d'eau, comme le chlorure de calcium séché, et l'on arrive au même résultat. Si l'on abandonne cette solution bleue à elle-même pendant vingt-quatre heures, il se fait un dépôt d'un bleu noir qui a acquis alors assez de cohésion pour résister à l'action dissolvante de l'eau froide.

Le précipité paraît se dissoudre dans l'eau; il n'en trouble pas la transparence et passe très-bien à travers les filtres, mais il se dépose de nouveau au bout de très-peu de temps. Ce sont là, tout à fait, les propriétés de la granulose iodée. On peut en conclure que, dans ces deux corps, la disposition des molécules est la même, et qu'ils ne diffèrent que par le dégré de cohésion.

La granulose artificielle iodée peut, en effet, être détruite par une légère élévation de température; elle entre en dissolution dans l'eau où elle est suspendue et ne se colore alors qu'en rouge avec l'iode, tandis que la granulose naturelle résiste à l'ébullition, comme nous l'avons vu, et continue à se teindre en bleu avec l'iode.

Les granules artificiels ressemblent de même aux grains d'amidon naturels. On sait que ceux-ci ne se colorent pas avec une petite quantité d'iode; la couleur bleue n'apparaît que si l'on en met un excès.

De même les granules artificiels restent blancs avec peu d'iode, mais si on les triture dans un mortier avec un peu d'iode, il se produit une masse d'un bleu pur.

Quand on dissout l'amidon incomplétement soit avec la diastase, soit avec l'acide acétique monohydraté bouillant, les fragments qui ont résisté le plus longtemps ne se colorent plus en bleu avec l'iode, mais prennent une teinte qui varie du jaune au rouge orange.

Les granules artificiels donnent les mêmes teintes si l'on augmente leur cohésion, ce que l'on peut faire, comme je l'ai dit, en les dissolvant dans l'eau et en évaporant à siccité.

Il résulte de ces réactions la preuve de l'identité de l'amidon soluble et de l'amidon naturel; il faut encore en conclure que la dextrine colorable en rouge par l'iode n'est que de l'amidon.

Action de la diastase. — La diastase dédouble l'amidon soluble de la même manière que l'amidon naturel, mais bien plus facilement et avec beaucoup plus de netteté.

D'après les travaux de plusieurs chimistes (Payen, Schwarzer, Schulze) et d'après mes propres expériences, quand on fait agir la diastase sur l'amidon, toute coloration avec l'iode disparaît, quand on est arrivé au quart de la saccharification ; puis, en augmentant la quantité de diastase, la saccharification continue jusqu'à la moitié, point qu'on ne peut pas dépasser d'une façon sensible. Dans mes premières expériences, j'avais cru qu'il n'était pas possible de saccharifier plus du tiers de l'amidon avec la diastase.

Avec l'amidon soluble, le point d'arrêt au tiers de la saccharification ne se présente plus. La réaction avec l'iode disparaît dès qu'on est arrivé au quart ; puis, en ajoutant encore un peu de diastase, on arrive rapidement jusqu'à la moitié : la production de sucre s'arrête alors comme avec l'amidon naturel.

Une opinion très-répandue, et qui a été introduite dans la science par M. Vaegeli, consiste à regarder l'amidon comme essentiellement composé de cellulose mêlée avec un peu de granulose. M. Béchamp a trouvé que la dextrine obtenue avec la cellulose a un pouvoir rotatoire moindre que la dextrine de l'amidon.

J'ai également préparé de la dextrine de cellulose en dissolvant du coton dans de l'acide sulfurique concentré, suivant le procédé connu. J'ai ensuite saccharifié cette dextrine avec de l'eau acidulée bouillante et j'ai trouvé que, pendant cette transformation, le pouvoir rotatoire ne change pas. De l'amidon traité de la même manière m'a, au contraire, fourni une dextrine, dont le pouvoir rotatoire a baissé de plus de la moitié par la saccharification. Il résulte de là que la dextrine de la cellulose a le même pouvoir rotatoire que le sucre, qui en dérive, ce qui n'a pas lieu pour celle de l'amidon.

Je ferai, du reste, remarquer que toutes les dextrines du sucre d'amidon paraissent avoir un pouvoir rotatoire au moins double de celui du sucre lui-même.

Déjà, la glucose fraîchement dissoute et surtout la glucose déshydratée ont, comme on le sait, un pouvoir rotatoire double

de celui de la glucose préalablement fondue avec un peu d'eau ; seulement, cette propriété ne persiste pas.

J'ai préparé, il y a deux ans, une dextrine de la glucose, en traitant ce sucre par l'acide sulfurique concentré, puis par l'alcool à 95°. Cet anhydride a également un pouvoir rotatoire double de celui de la glucose, et ce pouvoir est persistant.

Je n'ai pas encore obtenu de sucre de cellulose assez pur pour pouvoir le comparer au sucre d'amidon ; mais il est certain que la différence entre leurs pouvoirs rotatoires n'est pas considérable, de sorte que l'isomérie ne se manifesterait clairement que dans leurs dextrines.

Je me propose de rechercher si d'autres sucres que l'on regarde comme identiques à la glucose (glucose du miel et des fruits, sucre de diabète, etc.) ne présentent pas le même genre d'isomérie.

En les transformant en dextrines par le procédé que j'ai indiqué plus haut, on pourra obtenir un produit très-peu coloré et presque pur. La vérification sera donc facile.

REVUE PHARMACEUTIQUE.

Sur la préparation de la diastase; par M. PERRET. — M. Perret commence par prendre de l'orge germée avec soin, humide et gonflée, et il la piste avec la plus minutieuse attention et sans aucune addition de sel alcalin; la germination a été opérée avec de l'eau distillée, ainsi que le gonflement.

La masse pistée est ensuite soumise à l'action de l'eau distillée froide à 15° tout au plus et avec six fois son volume d'eau. On laisse déposer vingt-quatre heures au frais, on presse et l'on porte lentement la température à 70°; l'albumine végétale non transformée se coagule seule. La liqueur est refroidie le plus promptement possible au moyen de rafraîchissoires circulaires et de ventilateurs à air frais.

Étendue ensuite dans des chaudières plates, elle est soumise à une évaporation ne dépassant jamais 50°, d'un double cou-

rant d'air chaud venant lécher la surface du liquide et sans agitation.

Lorsque la solution est évaporée au volume exact de la moitié de l'orge employée, elle est traitée par six fois son poids d'alcool aussi fort que possible, mélangé à un centième d'éther. La diastase, les sels, l'albuminose, sont précipités; les matières grasses restent en dissolution. Ce précipité pourrait déjà servir, mais il ne se conserve pas; il est essoré, puis mis en contact avec le double de son volume d'eau distillée froide.

Dans cette circonstance, l'albumine, précipitée par l'alcool, perd sa solubilité momentanément dans l'eau distillée; après deux heures de macération, on filtre, on lave le résidu avec un peu de nouvelle eau, on concentre cette dernière liqueur qui renferme alors la diastase à peu près pure, d'où on la précipite par une addition d'alcool absolu. La diastase se précipite de ses dissolutions étendues, sous forme de flocons blancs légers s'agglomérant par l'agitation; elle se dépose dans les solutions concentrées en flocons plus denses moins blancs, devenant filamenteux et presque cassants par l'agitation. Lavée avec un peu d'alcool et séchée, elle est ambrée, cassante, a une odeur *sui generis*, et, pour obtenir d'elle toute son action zymotique, il est nécessaire de la laisser pendant une heure ou deux, reprendre toute son eau d'hydratation; elle se gonfle d'abord et finit par se dissoudre. Alors elle jouit de toutes ses propriétés au plus haut degré; séchée, elle se conserve indéfiniment.

(*Journ. de ch. méd.*)

Sur les bourgeons de peuplier; par M. Piccard. — M. Piccard a soumis les bourgeons de peuplier à une nouvelle analyse et, outre l'essence, la salicine et la populine, il en a retiré deux autres corps qu'il désigne, l'un sous le nom de chrysine et l'autre sous celui de tectochrisine. Ce dernier est homologue du premier.

L'huile essentielle possède une odeur balsamique, distille avec la vapeur d'eau et bout à 260-261°; sa densité est de 0,900. Elle fournit les mêmes produits d'oxydation que l'essence de

térébenthine. Les bourgeons de peuplier en fournissent 5 à 6 centimètres cubes par kilogramme.

La salicine et la populine se présentent sous la forme d'une masse cristalline qui est un mélange de ces deux corps.

La chrysine est une matière colorante jaune qu'on obtient en épuisant les bourgeons de peuplier par de l'alcool à 70° C., précipitant la liqueur par une solution alcoolique d'acétate de plomb et débarrassant ensuite la liqueur filtrée de l'excès de plomb par l'hydrogène sulfuré. On filtre de nouveau et l'on distille l'alcool; la chrysine se sépare au bout de quelques jours. On la purifie par un traitement à l'alcool absolu, à l'éther et au sulfure de carbone pour dissoudre les matières grasses et résineuses; à l'aide de l'eau bouillante on enlève la salicine et la populine et, de la benzine, la tectochrysine.

La chrysine cristallise en lames brillantes d'un jaune d'or, insolubles dans l'eau et fusibles à 275°. Elle se dissout dans 180 parties d'alcool froid et dans 50 parties d'alcool bouillant.

L'analyse de ce corps conduit à la formule $C^{15}H^{10}O^{4}$.

Toutes les propriétés de la chrysine paraissent en faire un homologue de l'alizarine et de l'acide frangulique.

La tectochrysine se distingue de la chrysine par son point de fusion moins élevé, 130° au lieu de 275°. Elle est moins soluble dans l'alcool, mais plus soluble dans la benzine, d'où elle cristallise en grands cristaux clinorhombiques d'un jaune de soufre. Elle accompagne la chrysine impure.

Nouveau réactif pour déceler le sang; par M. SONNENSCHEIN. — M. Sonnenschein recommande l'emploi du tungstate de soude fortement acidulé par l'acide acétique ou par l'acide phosphorique, pour la recherche des matières protéiques. Ce réactif donne avec l'albumine, la caséine et le sérum du sang, même en dissolution très-étendue, des précipités volumineux insolubles dans l'eau, solubles surtout à chaud dans les alcalins, se contractant par la chaleur et se transformant en une masse molle, visqueuse. Il réagit sur le sang défibriné avec la même sensibilité et d'une manière si caractéristique qu'il est particulièrement propre à déceler le

sang. En effet, si on le met en contact avec une dissolution de sang étendue et filtrée, il se forme un volumineux précipité rouge brun ou chocolat qui, par l'ébullition, se caillebotte en petits grumeaux; le nouveau réactif précipite en totalité la matière colorante du sang.

Pour reconnaître par ce moyen la présence des taches de sang sur les vêtements, on découpe la place suspecte et, après l'avoir traitée par de l'eau distillée, on précipite la solution filtrée par le réactif en question.

Si l'on jette le précipité sur un filtre et si, après l'avoir lavé avec soin, on le traite par l'ammoniaque, la solution qu'on obtient ainsi prend une coloration d'une teinte vert rouge.

Lorsque la liqueur est acidulée par l'acide phosphorique, il convient de bien laver le précipité avant le traitement par l'ammoniaque, car il se précipiterait du phosphotungstate d'ammoniaque, ce qui nuirait à la netteté de la réaction.

Il importe de constater que le précipité obtenu renferme du fer et de prouver qu'il contient de l'azote en le faisant fondre avec du sodium pour produire du cyanure de sodium.

(*Monit. scient.*)

Sur la koussine; par M. C. BEDALL. — La koussine est le principe actif trouvé par M. Pavesi dans le kousso. Il est contenu non-seulement dans les fleurs, mais aussi dans la tige et les feuilles. Pour l'extraire, on traite à plusieurs reprises les fleurs par l'alcool additionné de chaux et l'on fait bouillir le résidu avec de l'eau. On mélange tous ces extraits, on distille l'alcool et l'on précipite le résidu par l'acide acétique; la koussine se précipite en flocons blancs qui finissent par se réunir en une masse résineuse qui jaunit par la dessiccation. Pulvérisée, la koussine forme une poudre jaunâtre, à saveur amère persistante; vue sous le microscope, elle offre des particules cristallines. Elle est peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, les éthers et les alcalis. Sa composition est exprimée par la formule $C^{26}H^{22}O^{5}$.

Sur l'essence de calamus; par M. A. KURBATOW. — L'essence retirée de la racine d'*Acorus calamus* distille entre 140°

et 280°. Une partie notable distille après des rectifications réitérées à 158-159°; elle renferme $C^{10}H^{16}$ et possède une odeur térébenthinée; elle est limpide, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Densité à 0°=0,8793. Elle donne un chlorhydrate cristallisable, fusible à 65°.

A 250°, il distille un hydrocarbure bleuâtre qui se décolore par distillation sur le sodium. L'hydrocarbure bout alors à 255-258° et renferme $C^{10}H^{16}$. Il est peu soluble dans l'alcool et ne se combine pas à l'acide chlorhydrique sec.

(*Bull. de la Soc. chim.*)

Poudre désinfectante du Dr DEMARQUAY.

Permanganate de potasse en poudre.	20
Amidon en poudre.	20
Craie pulvérisée.	20

Mêlez. Cette poudre est conseillée pour panser les plaies à odeur fétide, comme certaines plaies cancéreuses, par exemple.

Pommade contre les excoriations.

Lycopode.	4
Oxyde de zinc.	4
Axonge..	16

Mêlez. Onctions soir et matin, avec cette pommade, sur les excoriations cutanées. T. G.

SÉANCE DE LA SOCIÉTÉ DE PHARMACIE DE PARIS DU 3 JUIN 1874.

Présidence de M. Planchon, *Vice-Président.*

La séance est ouverte à deux heures. M. Regnauld exprime à la Société ses regrets, dont M. Planchon se fait l'interprète, de ne pouvoir présider la séance.

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et adopté.

La correspondance manuscrite comprend :

1° Deux notes de M. Stan. Martin : l'une, relative à la

mort récente de M. Fée, est accompagnée d'un article de M. Leconte, d'Issoudun, dans lequel se trouvent des détails biographiques sur ce savant distingué; l'autre a pour objet la présentation d'une nouvelle variété de pistaches provenant d'une Térébenthacée de l'Asie, inconnue en France;

2° Un mémoire de M. Schlagdenhauffen concernant l'action du permanganate de potasse sur les sulfures (1);

3° Une note de M. Chappuis, élève du service de santé militaire à Nancy, sur un procédé simplifié de dosage des quinquinas. (Renvoyé à la commission déjà nommée pour l'essai des quinquinas.);

4° Une lettre de M. Beaumont qui envoie pour le prix des thèses douze exemplaires de la thèse qu'il vient de soutenir à l'École de pharmacie de Paris, et qui a pour titre : *De l'élimination de l'arsenic.*

M. Buignet annonce la publication d'un ouvrage de M. Andouard, de Nantes, intitulé : *Nouveaux éléments de pharmacie*, qu'il présentera dans la prochaine séance.

M. Mayet dépose sur le bureau le dernier fascicule des Comptes rendus de la Société de médecine légale contenant son rapport sur le phosphore et les phosphates.

La correspondance imprimée comprend :

Un volume in-32 du docteur Gallois, ayant pour titre : 1,200 formules favorites des médecins (Renvoyé à M. Méhu.); — un numéro du Journal de pharmacie et de chimie; — deux numéros de l'Art dentaire; — un exemplaire d'une brochure de M. Carles, de Bordeaux : Sur la coloration artificielle des vins (2° édition); — un numéro du Journal de pharmacie d'Alsace-Lorraine; — un numéro du Journal de pharmacie d'Anvers; — trois numéros du Journal de pharmacie qui se publie à Vienne; — deux numéros de la Gazette médicale de Bordeaux; — un volume contenant le rapport annuel sur les travaux de la Société de pharmacie américaine; — deux brochures de M. Marchand, de Fécamp, présentées par M. Baudrimont et ayant pour titre : 1° Sur un état minéralogique particulier de la silice; 2° Sur la climatologie de Fécamp.

---

(1) Nous publierons ce mémoire prochainement.

M. de Vry, membre correspondant étranger qui assiste à la séance, a la parole pour présenter plusieurs résultats de ses recherches :

1° Une note sur la quinamine;

2° Une note sur la présence de l'ammoniaque à l'état de sel dans l'urine normale.

La réaction sur laquelle s'appuie cette note étant la formation d'un précipité de phosphate ammoniaco-magnésien, M. Buignet demande à M. de Vry s'il a pu, en recueillant le précipité et le traitant par un alcali fixe, en dégager de l'ammoniaque libre.

M. de Vry répond que le précipité a été dissous dans l'acide nitrique, puis traité par l'acide phosphomolybdique qui a donné le précipité jaune, caractéristique de la présence de l'ammoniaque.

3° Une note sur le Cinchona Hasskarliana de Java.

M. Planchon demande à M. de Vry si l'hybridation a été naturelle, et sur la réponse affirmative de celui-ci, il ajoute que l'on observe, dans une même espèce, des individus présentant à la fois des pistils longs et des étamines courtes, et inversement des pistils courts et des étamines longues, comme cela se présente chez les primevères; l'hybridation a de grandes tendances à se produire, dans des conditions favorables, comme cela doit se présenter fréquemment chez les quinquinas.

M. de Vry répond à M. Grassi, qui demande si l'état maladif des quinquinas est nécessaire, que c'est une condition accessoire.

M. de Vry ajoute, en terminant, qu'il avait publié en 1872 une note concernant l'action des iodures sur l'éther et que, dans cette note, il avait cru pouvoir attribuer la coloration produite à l'action de l'ozone. — Il résulte des recherches d'un de ses compatriotes que c'était le peroxyde d'hydrogène et non l'ozone qui agissait dans cette circonstance.

M. le président remercie M. de Vry de ses intéressantes communications.

M. Boudet rend compte de quelques travaux présentés à l'Académie de médecine.

M. Roucher fait connaître à la Société les résultats de ses recherches sur la digitaline cristallisée, résultats qui sont l'objet d'une note lue à l'Académie de médecine. Il a établi que la digitaline cristallisée peut se transformer en digitaline globulaire.

M. Limousin demande quelques explications à M. Roucher au sujet de cette dénomination nouvelle de digitaline globulaire dont il ne comprend pas bien le sens. Il pense que l'apparence observée tient à un état de dissolution partielle, et il demande si la quantité d'alcool employé a été suffisante pour opérer la dissolution totale et complète de la digitaline cristallisée.

M. Roucher répond affirmativement et propose à M. Limousin de le rendre témoin de ses expériences.

M. Méhu demande si, de l'état globulaire, la digitaline peut revenir à l'état cristallisé.

M. Roucher regarde la chose comme possible, quoiqu'il n'ait jusqu'ici aucune expérience qui lui permette de l'affirmer.

M. Latour voudrait que les expériences fussent répétées avec 1 ou 2 grammes de substance et une quantité suffisante d'alcool.

Après une courte discussion à laquelle plusieurs membres prennent encore part, M. Roucher renouvelle sa proposition de rendre témoins de ses expériences tous ceux de ses collègues qu'elles pourraient intéresser.

M. Guichard fait connaître à la Société que les cristaux extraits du baume de Tolu et présentés par lui dans la dernière séance, sont réellement formés par l'acide cinnamique pur.

M. Boudet demande la parole au sujet du Codex international et annonce que le travail qui a été confié à la commission, sera prêt pour l'époque du congrès de Saint-Pétersbourg. Il dit qu'il est nécessaire que ce travail soit présenté par un délégué de la Société.

M. Bussy voudrait que la Société fût mise au courant, avant l'époque du congrès, du travail qui a été fait par la commission, ou tout au moins de l'esprit dans lequel il a été conçu.

En quelques mots, M. Boudet donne un aperçu du travail de la commission.

M. Mayet donne également quelques indications sur le plan de ce travail.

Selon M. Méhu, il faut absolument que le projet de Codex international soit présenté à la séance de juillet, pour que la Société puisse l'examiner et lui donner son approbation avant le départ de son délégué.

M. Poggiale et quelques membres pensent qu'on pourrait autographier et distribuer le rapport qui sera fait et qui serait remis au délégué avec le travail complet.

A quatre heures, la Société se forme en comité secret pour entendre le rapport sur les candidatures des membres correspondants étrangers et nationaux. La commission, par l'organe de son rapporteur, M. Vigier, propose d'admettre M. Cotton comme membre correspondant national, et M. Albano comme membre correspondant étranger.

Le vote aura lieu dans la séance prochaine.

La séance est levée à quatre heures et demie.

REVUE MÉDICALE.

Note sur un nouveau médicament diaphorétique et sialagogue, le jaborandi du Brésil; par M. le docteur S. Goutinho (de Pernambuco). — Le *jaborandi*, nom sous lequel les Indiens désignent la nouvelle substance, est un arbuste qui croît dans l'intérieur de quelques provinces du nord du Brésil et dont les feuilles ressemblent assez à celles du laurier d'Apollon.

Dans un travail qui sera publié prochainement, je me propose de faire l'histoire naturelle de cet arbuste, de donner, par conséquent, ses caractères botaniques, auxquels j'ajouterai l'analyse chimique, ainsi que des planches représentant la plante et les détails les plus importants.

La feuille du jaborandi n'est odorante qu'autant qu'on la

froisse entre les doigts ; dans ce cas elle exhale une odeur légèrement aromatique. Son goût est un peu âcre, sans amertume et ne rappelle aucune plante usitée en médecine.

Le mode d'emploi est des plus simples : il suffit de concasser les feuilles et les petits rameaux et d'en faire infuser de 4 à 6 grammes dans une tasse d'eau bouillante. Dix minutes après l'administration de cette infusion, qu'il n'est pas nécessaire de boire chaude, le sujet qui aura pris la précaution de se coucher et de se bien couvrir est promptement envahi par des sueurs qui ne cessent pas de se produire pendant quatre et cinq heures, et qui sont telles qu'il doit changer de linge plusieurs fois dans cet espace de temps. Pendant ce temps, surviennent une abondante sécrétion salivaire et une excrétion bronchique non moins abondante ; de telle façon que la personne peut à peine parler, tant la bouche se remplit promptement de liquide. Cette excrétion dépasse quelquefois *un litre.*

M. Gubler a ajouté à la note de M. Coutinho les remarques suivantes dans le *Journal de thérapeutique.*

Je suis heureux de pouvoir confirmer pleinement les assertions de M. le docteur Coutinho. Les effets du jaborandi sont extrêmement remarquables et d'une évidence irrésistible.

Ce médicament, essayé déjà un assez grand nombre de fois dans mon service à l'hôpital Beaujon, s'est toujours montré un puissant diaphorétique et un sialagogue incomparable. Son action se fait sentir au bout de quelques minutes, et pour ainsi dire à coup sûr. Bientôt après son administration, la sueur ruisselle sur le visage et sur toute la surface du corps. La salive s'écoule en si grande abondance, que la parole en devient presque impossible et qu'il m'est arrivé d'en recueillir 1 litre et davantage en moins de deux heures. En même temps nous avons vu s'accroître la sécrétion bronchique, et dans un ou deux cas survenir la diarrhée. Chose remarquable, l'intervention de la chaleur, comme l'indique M. Coutinho, n'a qu'une médiocre importance dans la production des effets sudorifiques du jaborandi, tandis qu'elle est prépondérante lorsqu'il s'agit de nos principaux sudorifiques indigènes. Certes, il n'est pas inutile d'administrer l'infusion bien chaude et de cacher le sujet dans ses couvertures, mais le nouveau diapho-

rétique n'exige pas de telles conditions pour manifester sa puissance. Ainsi, l'un de mes élèves, M. Nouet, qui ne transpire qu'avec une extrême difficulté, est parvenu à obtenir la sudation en prenant, levé, une tasse d'infusion de jaborandi à peine tiède.

Il est évident d'après cela que les feuilles de jaborandi renferment un ou plusieurs principes immédiats capables de stimuler directement, pendant leur élimination, non-seulement les glandes salivaires, mais aussi les glandes sudorales. L'espèce brésilienne apportée par M. le docteur Coutinho serait donc le premier exemple incontestable d'un diaphorétique vraiment digne de ce nom, c'est-à-dire d'un médicament ayant le pouvoir de provoquer directement la sécrétion de la sueur par une action élective, par une stimulation spéciale de l'appareil sudoripare. — Dès lors il est facile de deviner l'avenir réservé à un pareil agent, à la fois puissant et inoffensif, et dont l'indication rationnelle se présentera dans une foule d'états morbides.

Mais quelle est cette plante? C'est la première question à résoudre au moment d'entreprendre l'étude scientifique du jaborandi.

Les noms de *jaborandi*, *iaborandi*, *jamborandi* semblent être des termes génériques vulgairement usités au Brésil pour désigner des plantes stimulantes, sudorifiques, sialagogues, et conséquemment alexipharmaques et alexitères. Toutefois, le premier mot, selon Mérat et Delens, s'appliquerait uniquement à une espèce de gratiole, *Gratiola monneria*, devenu le type du genre *Monneria* de Brown, mais qu'il ne faudrait pas confondre avec le *Monneria trifolia* de Linné; tandis que les jaborandi seraient tous des espèces de poivres, remarquables par leurs propriétés excitantes.

Le principal est le *Piper nodosum*, Mart., dont la racine âcre et sialagogue est appliquée, écrasée, sur les plaies envenimées et les ulcères de mauvaise nature. Les racines du *Piper citrifolium* et du *Piper reticulatum*, L., ainsi que celles d'une quatrième espèce qui porte également le nom de *jaborandi*, servent aux mêmes usages et sont réputées stimulantes, sternutatoires, sialagogues.

Ces vertus des jaborandi sont, comme on le voit, assez sem-

blables à celles de la plante apportée par M. le docteur Coutinho ; mais là s'arrête l'analogie. Quant aux caractères botaniques, ils sont entièrement différents.

Les échantillons de jaborandi remis par M. le docteur Coutinho se composent principalement de feuilles avec un petit nombre de menus rameaux. Les feuilles, pennées avec impaire, mesurent parfois plus de 3 décimètres de longueur. Sur plusieurs d'entre elles j'ai compté huit ou dix folioles de 10 à 12 centimètres de longueur sur 3 à 4 centimètres dans leur plus grande largeur. Ces folioles, à peu près opposées, ovales, allongées ou ellipsoïdes, obtuses et même échancrées au sommet, légèrement inégales à la base, comme les feuilles du genre *Ulmus*, sont quelquefois incurvées latéralement. Elles sont glabres, lisses, ordinairement épaisses, et pourtant cassantes à l'état sec, brièvement pétiolées ou même presque sessiles.

Les pétiolules sont cylindroïdes, à peine épaissis au point d'insertion sur le pétiole commun. Le rachis lui-même est peu élargi à sa base, étroit, arrondi en dessous, légèrement creusé en gouttière en dessus.

A ces caractères il m'était facile de voir que je n'avais sous les yeux aucune des espèces botaniques auxquelles les auteurs avaient appliqué jusqu'ici le nom de *jaborandi ;* mais, en l'absence des organes floraux et des fruits, il eût été impossible de déterminer le genre et la famille de notre végétal. Heureusement, par la confrontation des échantillons de M. le docteur Coutinho avec les plantes brésiliennes de son herbier, M. le professeur Baillon a pu s'assurer de l'identité du jaborandi avec une espèce de la famille des rutacées, le PILOCARPUS PINNATUS, Lem., originaire de la province de Saint-Paul, au Brésil.

Sur le boldo; par MM. DUJARDIN-BEAUMETZ et CLAUDE VERNE (1). — Le bolbo, *Peumus Boldus* (Molina), *Boldea fragans* (A -L. de Jussieu), est une momiacée originaire du Chili, décrite récemment dans le *Prodromus* de M. de Candolle, et

(1) Communiqué à la Société de thérapeutique.

dans l'*Histoire des plantes* de M. le professeur Baillon. C'est un arbre d'une hauteur moyenne de 5 à 6 mètres, vivant isolé sur les coteaux, à feuillage toujours vert, à fleurs élégantes en grappes de cyme, et cultivé maintenant pour l'embellissement des jardins. La plante est dioïque; son écorce, ses feuilles et ses fleurs sont douées d'une odeur très-fragrante toute particulière, comparable à celle d'un mélange de térébenthine et de camphre, et d'une saveur assez fraîche, très-aromatique.

Les feuilles renferment des cellules plus ou moins larges, sphériques, contenant une huile essentielle. Sur des coupes on peut, même à l'œil nu, apercevoir les cellules à essence faisant saillie au milieu du parenchyme. Quant au fruit de cet arbre, il est constitué par des drupes à mésocarpe aromatique, à noyau dur, servant à confectionner des colliers destinés à la parure des Chiliennes.

Le boldo est composé d'huile essentielle, d'un principe amer appelé *boldine*, d'acide citrique, chaux, sucre, gomme, tannin, matières aromatiques. L'essence domine; on peut la retirer des feuilles par distillation, ou par l'éther, dans un appareil à déplacement. Elle est neutre, ou tout ou moins sans réaction sur le papier de tournesol, presque insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool, et se colorant en rouge quand on la traite par l'acide sulfurique dilué ou la solution de potasse.

La boldine est un principe amer auquel MM. Dujardin-Beaumetz, Verne et Bourgoin reconnaissent les caractères habituels des alcaloïdes. Elle se prépare en faisant une décoction de tiges ou de feuilles dans de l'eau acidulée, évaporant ensuite jusqu'à consistance sirupeuse, neutralisant par un alcali, traitant alors par l'éther et purifiant par une série de précipitations. C'est une poudre amorphe, jaune, amère, soluble dans l'alcool, le chloroforme, etc., presque insoluble dans l'eau. L'iodure de mercure et de potassium la précipite de ses solutions, ainsi que l'ammoniaque et l'eau iodée.

On prépare avec le boldo un extrait alcoolique, un extrait aqueux, une teinture, et encore un vin, un sirop, un élixir. L'huile essentielle se met en capsules comme la térébenthine.

Le bolbo n'est guère connu en France que depuis 1868-1869. Aujourd'hui, on peut en voir un échantillon vivant au

jardin des plantes. Essayées sur des animaux, les préparations de cette plante n'ont donné lieu à aucun effet physiologique.

Chez l'homme, deux produits ont été expérimentés : l'extrait et l'huile essentielle. M. Dujardin-Beaumetz a fait ses premiers essais sur lui-même. Ayant avalé 1 gramme de teinture, il sentit une douce chaleur dans l'estomac et de la stimulation générale analogue à celle qui suit l'ingestion des stimulants diffusibles ordinaires. L'essence donne lieu aux mêmes effets sur les premières voies, mais elle cause des renvois odorants d'une persistance désagréable; bientôt elle fatigue l'estomac; l'appétit se perd au bout de trois ou quatre jours d'un usage modéré. L'élimination de l'huile essentielle se fait certainement par les voies urinaires, car l'urine sent fortement le boldo, et elle se colore en rouge hyacinthe sous l'influence du réactif de l'essence, l'acide sulfurique dilué. En raison de ses propriétés stimulantes, M. Dujardin-Beaumetz a administré l'extrait comme tonique.

M. Dujardin-Beaumetz est d'avis qu'il y a lieu de généraliser l'usage du vin de boldo comme tonique et de continuer les recherches sur les effets thérapeutiques de l'essence dans les catarrhes et les inflammations subaiguës des voies génito-urinaires.

HYGIÈNE PUBLIQUE.

Rapport fait à la Société d'encouragement par MM. DE LUYNES et HOMBERG *sur le lait conservé de la Compagnie anglo-suisse de Cham, canton de Zug (Suisse).*

(Extrait.)

La Compagnie anglo-suisse Page et Cie a établi sa fabrique de lait conservé sur les bords du lac de Zug, à Cham, situé à 12 kilomètres de la ville de Lucerne, dans un site où il est facile de s'approvisionner de lait de bonne qualité.

Cette importante usine et ses procédés de fabrication ont été l'objet d'une étude attentive de la part de MM. de Luynes et Homberg, et l'un d'eux a voulu aller en Suisse pour con-

stater sur place les faits dont ils avaient à rendre compte. C'est au rapport de ces deux savants observateurs que j'emprunte les détails suivants.

Le lait recueilli par les paysans, fournisseurs de la Compagnie, est refroidi dans l'eau fraîche immédiatement après la traite, puis mis en boîtes et porté à la fabrique par les voies ferrées. Un échantillon de lait est prélevé dans chaque boîte et soumis à une épreuve qui consiste à reconnaître la quantité de crème qui se forme à sa surface et même, en cas de suspicion particulière, à l'analyser chimiquement. Des peines sévères, appliquées aux falsificateurs par les magistrats du pays rendent, assure-t-on, les fraudes très-rares.

Le lait est ensuite pesé très-exactement dans une bassine en cuivre étamé, puis mélangé en grandes masses dans de vastes réservoirs en bois doublés de zinc. Le mélange total est enfin essayé au lactomètre pour s'assurer qu'il présente la densité voulue. Après cette opération, le lait est chauffé lentement au bain-marie dans des vases cylindriques en cuivre jaune, plongés dans une cuve pleine d'eau, munie d'un double fond sous lequel on dirige un courant de vapeur; versé ensuite dans une chaudière, il y est porté à l'ébullition, puis transvasé dans un grand récipient où se trouve du sucre blanc en poids proportionnel au sien. Dès que le sucre est fondu et bien également réparti dans le liquide, celui-ci est amené par un tube aspirateur dans des chaudières d'évaporation chauffées à la vapeur, où il se concentre sous une pression assez faible pour qu'il puisse bouillir à la température de 60°. Lorsque la concentration est suffisante, le lait est écoulé au-dessous du sol dans des boîtes en fer blanc-placées dans un bain d'eau froide et dans lesquelles il est continuellement agité jusqu'à complet refroidissement. Dès qu'il est refroidi, le lait concentré est versé dans des réservoirs à robinet et distribué dans les boîtes en fer-blanc qui servent à l'expédier et qui sont fermées par un couvercle soudé. Chaque boite contient environ 450 grammes de lait concentré. A la prière de MM. de Luynes et Homberg, l'analyse de ce lait a été faite par M. Muntz, préparateur de M. Boussingault au conservatoire des arts et métiers, en déterminant ses divers éléments par la méthode appliquée depuis longtemps

par MM. Boussingault et Boudet à la vérification du lait fourni à la consommation parisienne.

En opérant sur deux échantillons différents M. Muntz a reconnu à chacun la composition suivante :

	N° 1.	N° 2.
Sucre de canne	38,8	29,4
Sucre interverti (1)	1,7	12,4
Sucre de lait	13,3	13,9
Beurre	9,5	8,5
Caséum, albumine et sels	11,0	12,0
Eau	25,7	23,8
	100,0	100,0

D'après les nombreuses analyses du lait de Paris et des départements environnants, faites en 1856 par MM. Bussy et Boudet, la composition moyenne du lait pur a été évaluée aux chiffres suivants :

Sucre de lait	5,2	Matières fixes, 13,0
Beurre	4,0	
Caséum, albumine et sels	3,0	
Eau	87,0	
	100,0	

En prenant pour base de calcul la proportion moyenne de lactine 13,6 p. 100 donnée par les deux analyses de lait condensé, exécutées par M. Muntz, on trouve que les 450 grammes de lait condensé contenus dans chaque boîte, étant délayés avec 2,150 grammes d'eau, reproduisent 2,600 grammes, 2 litres 1/2 et 1 décilitre de lait de la composition suivante :

Lactine	5,2	Matières fixes, 12,7
Beurre	3,5	
Caséum, albumine et sels	4,0	
Eau	87,3	
	100,0	

Ce lait régénéré est un peu moins riche en beurre que le lait de Paris de qualité moyenne, et la boîte de lait conservé étant

(1) Il a été constaté que le sucre de canne ne subit pas d'interversion pendant la fabrication du lait condensé, cependant, malgré son alcalinité, l'interversion s'opère, comme on voit, avec le temps, en proportion assez considérable, dans ce produit.

vendue 1 franc à 1 fr. 10, il revient environ à 40 cent. par litre.

M. Muntz compare ce lait à celui qui est habituellement vendu à Paris, et conclut que cette comparaison est favorable au lait conservé. Je me permettrai de présenter à ce sujet quelques observations : Chargé depuis longtemps avec M. Boussingault, comme membre du Conseil de salubrité, de la vérification du lait vendu à Paris, je connais parfaitement la composition moyenne de ce lait et je puis assurer que cette denrée si précieuse s'est beaucoup améliorée, depuis que la fraude régulièrement surveillée est sévèrement punie par les tribunaux, que cette fraude se borne à un écrémage plus ou moins avancé ou à une addition d'eau, et que la proportion moyenne d'eau ajoutée par les fraudeurs est comprise entre 12 et 20 p. 100, que c'est exceptionnellement qu'elle dépasse ce dernier chiffre, et qu'on trouve chez bon nombre de marchands de Paris du lait de bonne et même de très-bonne qualité.

D'après les analyses de M. Muntz, le lait condensé de la Compagnie anglo-suisse est assurément une excellente conserve alimentaire appelée à rendre de grands services dans bien des circonstances, et je fais des vœux pour que des établissements analogues à celui de Cham se forment auprès des riches pâturages de la Normandie et dans plusieurs autres contrées de notre France ; mais pour les jeunes enfants, les nourrissons en particulier, le lait qu'il produit ne peut pas être assimilé au lait pur et récent qui doit toujours lui être préféré. Il suffit de goûter comparativement les deux laits pour se rendre compte des différences très-notables qui existent entre eux. F. B.

TOXICOLOGIE.

Recherche toxicologique du phosphore (1) ; par M. Jules LEFORT.

Un problème de la plus grande importance et qui a été posé

(1) Extrait d'un rapport fait au nom d'une Commission composée de MM. Gallard, Grassi, Roucher et Jules Lefort, *rapporteur*, séance de la Société de médecine légale du 12 janvier 1874.

récemment à la Société de médecine légale par un magistrat du parquet d'un tribunal français, réclame aujourd'hui une solution prompte et décisive, parce qu'il semble se représenter dans un assez grand nombre d'expertises relatives aux empoisonnements par le phosphore. En voici l'énoncé :

En l'absence de la plus légère trace de phosphore libre dans des matières suspectes, et également en l'absence de tout symptôme morbide caractéristique, comme la stéatose du foie, est-il permis à des experts de conclure à un empoisonnement par le phosphore, parce qu'ils auraient observé une quantité anormale d'acide phosphorique ou de phosphate ammoniaco-magnésien dans les substances soumises à l'analyse chimique?

Tels sont les points que votre commission se propose de discuter dans ce rapport.

1° *Acide phosphorique.*—A l'époque où les empoisonnements par le phosphore commençaient à se produire, il était à peu près admis que lorsqu'une matière suspecte ne laissait pas apercevoir le poison à l'état naturel, on pouvait recourir à la présence de l'acide phosphorique comme preuve du crime. Aujourd'hui la majorité des chimistes repousse cette opinion parce qu'elle conduit à des résultats déplorables. Cependant des experts persévèrent encore maintenant dans cette voie, malgré l'avis de deux toxicologistes, d'une grande autorité. MM. Tardieu et Roussin (1) disent en effet que « le phosphore ayant disparu des organes ou des matières vomies par suite de sa transformation naturelle en acide, il n'est pas possible de tirer quelque induction de la formation même de ces produits d'oxydation, et de conclure, par exemple, à un empoisonnement par le phosphore, alors qu'on aura mis en évidence la présence de l'acide phosphorique. Tous nos organes et tissus divers, tous nos aliments ordinaires contiennent, ainsi qu'on le sait, de très-notables proportions de phosphates alcalins et terreux, et notamment du phosphate de soude et du phosphate de chaux. La présence seule de l'acide phosphorique ne prouverait rien : il est indispensable de retrouver le phosphore lui-même en nature. »

(1) Tardieu et Roussin, *Étude médico-légale et clinique sur l'empoisonnement.* 1867, p. 449.

Ces préceptes sont de la plus grande importance, et les experts ne devraient jamais les oublier, parce qu'ils sont l'expression tout à la fois de la prudence et de la vérité, comme nous allons le montrer expérimentalement.

Il est digne de remarque que la plupart des chimistes qui ont invoqué l'existence de l'acide phosphorique pour conclure à un empoisonnement par le phosphore n'ont pas songé qu'à mesure que le terme de la mort s'éloignait, certains organes, à un moment donné, devenaient acides de neutres et même alcalins qu'ils étaient pendant la vie, et encore moins de s'assurer des causes éventuelles de cette acidité. On sait cependant que lorsque les substances organiques commencent à se décomposer, le premier résultat qui s'observe est la formation d'un ou plusieurs acides organiques aux dépens du sucre et de la dextrine animale disséminés dans les parties principales de l'économie, comme le foie et les muscles. Ce n'est que plus tard que les produits ammoniacaux apparaissent et que ces matières deviennent alcalines.

Nul doute, d'après des expériences propres à votre rapporteur, que les organes animaux, tels que le foie, peuvent devenir spontanément acides à mesure que la vie les a abandonnés, et que la glycose et la dextrine animale en sont la cause, sinon unique, du moins principale (1).

Ce n'est pas tout encore.

Si des diverses parties de l'organisme nous arrivons au bol alimentaire de l'estomac et des intestins, nous trouvons encore les conditions les plus favorables pour la formation de ces acides organiques que l'analyse médico-légale peut parfaitement confondre avec l'acide phosphorique plus ou moins imprégné de phosphates. Nous allons voir plus bas que la chair musculaire des animaux renferme moins de phosphates normaux que le pain ; mais celui-ci, en subissant dans l'estomac la série des phénomènes de la digestion et ensuite de la fermentation, donne naissance, par l'amidon dont il est en grande partie composé,

---

(1) Poiseuille et Jules Lefort, *De l'existence de la glycose dans l'organisme animal* (*Gazette hebdomadaire de médecine et de chirurgie*, 1858).

à des quantités relativement considérables d'un acide organique qui est sans aucun doute l'acide lactique.

On comprend alors que des experts aient souvent constaté l'acidité exceptionnelle de quelques matières contenues dans l'estomac, telles que du pain. Mais autre chose est de prouver que cette acidité provient d'un acide minéral, tel que l'acide phosphorique plutôt que d'un biphosphate ou d'un acide organique comme l'acide lactique qui peut se fixer en très-notable proportion dans le tissu musculaire. Certains experts l'ont si bien compris qu'ils passent généralement sous silence le procédé dont ils se sont servis pour séparer nettement l'acide phosphorique des acides organiques perdus en quelque sorte dans des substances animales en décomposition plus ou moins avancée. C'est qu'en effet ces acides s'accompagnent mutuellement dans toutes les opérations chimiques qu'on leur fait subir pour les isoler; à ce point qu'aujourd'hui encore, malgré des travaux nombreux entrepris par des savants de premier ordre, la nature du composé auquel le suc gastrique doit son acidité est inconnue, puisqu'on l'attribue tour à tour à l'acide lactique, à l'acide chlorhydrique et au biphosphate de chaux.

Généralement les empoisonnements criminels par le phosphore s'accomplissent avec des quantités moindres de préparations phosphorées que les suicides par ce poison. D'autre part, les premiers soins donnés à un individu qui a été empoisonné ont pour effet d'éliminer au dehors par les vomissements et les garde-robes une proportion très-notable de phosphore plus ou moins à l'état de corps simple. C'est donc seulement la quantité de poison absorbée et qui s'est répandue dans presque tout l'organisme que les experts ont à isoler à l'état d'acide phosphorique. Quelques auteurs, Reveil en particulier (1), supposent que l'on peut déterminer la quantité de phosphore contenue dans un poids connu de matière suspecte, comparativement au phosphore que l'on trouverait dans un poids égal du même organe non empoisonné.

Votre commission ne saurait trop s'élever contre une pareille

(1) Reveil, *Sur l'empoisonnement par le phosphore* (*Bulletin de l'Académie de médecine*. Paris, 1859, t. XXIV, p. 1229, et *Annales d'hygiène et de médecine légale*, 2e série, t. XII).

affirmation, parce qu'elle peut conduire des experts à des résultats excessivement regrettables.

En effet, pour qu'un semblable système fût admissible, il faudrait supposer que la proportion des phosphates normaux est absolument la même à tous les âges de la vie, dans tous les organes, et qu'il en est de même non-seulement pour l'homme mais encore pour les aliments qui servent de nourriture habituelle à ce dernier. Or, c'est ce qui n'est pas, et en voici diverses preuves expérimentales.

(*La fin prochainement.*)

NÉCROLOGIE.

Nous avons le regret d'annoncer la mort de M. Fée, pharmacien principal de 1re classe en retraite, membre de l'Académie de médecine (section de pharmacie), ancien professeur de botanique à la Faculté de médecine de Strasbourg, président de la Société botanique de France.

M. le professeur Hirtz a prononcé sur sa tombe un discours touchant dont nous reproduisons les passages suivants :

« Il fut un savant éminent, mais ce n'est ici ni le lieu ni le temps de parler de son œuvre scientifique; cette œuvre fut considérable et sera appréciée ailleurs. Mais au bord de cette tombe, sur le seuil en quelque sorte de l'éternité, la gloire humaine n'occupe pas le premier plan. Il n'y a de place ici que pour le souvenir et les mérites de l'homme de bien, pour le citoyen profondément dévoué à son pays et à la science, pour l'ami sûr et fidèle, pour le père de famille exemplaire. A tous ces titres, il a mérité l'estime de ses concitoyens, l'inaltérable attachement de ses amis et l'ardent amour de ses enfants. Ses vertus sont leur honneur ici-bas et seront leur espérance ailleurs.

« Fée, élu par le concours professeur de botanique à notre Faculté de médecine, arriva à Strasbourg précédé d'une notoriété scientifique largement fondée; car déjà il avait l'honneur de siéger à l'Académie de médecine. Ce fut l'apostolat de l'enseignement qui l'entraîna vers nous. Bientôt il s'y fit apprécier,

non-seulement par sa valeur scientifique, mais aussi par les charmes d'une personnalité éminemment sympathique.

« Dans notre ancienne cité universitaire pourvue de cinq Facultés et de nombreuses institutions auxiliaires, les traditions littéraires, philosophiques et scientifiques marchaient séculairement de front et maintenaient constamment un personnel et une atmosphère intellectuelle qui rayonnaient dans toutes les directions.

« Fée, par l'aménité et la sûreté de son caractère, par la fécondité et le charme de son esprit, par la variété de ses connoissances, se fit bientôt une place distinguée dans ce milieu qui comptait des savants et des philosophes éminents, des philologues et des littérateurs de premier ordre. C'est que notre collègue ne s'était pas exclusivement retranché dans sa science professionnelle. A l'exemple d'autres illustrations scientifiques, il pensait que toutes les œuvres intellectuelles se tiennent et se soutiennent réciproquement. Il était à son heure ou littérateur ou philosophe; et entre deux publications de botanique, il lançait soit un conte philosophique, soit une œuvre de critique littéraire ou des impressions de voyage... OEuvres limpides d'un esprit bienveillant et aimable! Philosophie douce et consolante !.....

« Vous voilà enfin, cher collègue, arrivé au terme de votre tâche terrestre, après un chemin long, laborieux et semé d'épreuves auxquelles vous avez été supérieur ! Mais votre journée a été bien remplie, et elle sera rémunérée.

« Cruelle ironie des événements ! Qui nous eût dit, cher maître, il y a quelques années, qu'après un lamentable naufrage vos cendres viendraient échouer sur les bords de la Seine, et que ce serait moi, naufragé comme vous, qui viendrais les saluer une dernière fois !

« Et maintenant, cher collègue, au nom de l'Académie de médecine, au nom de la Faculté de Strasbourg et de ses disciples, je vous adresse cet adieu suprême. Votre mémoire ne sera pas oubliée; elle vivra dans la science par vos travaux; parmi vos collègues, par les souvenirs de l'amitié, et dans votre famille par le reflet de votre amour et l'exemple de vos vertus ! »

VARIÉTÉS.

Récolte de la gomme-gutte. — D'après les renseignements communiqués à M. Baildon par M. Jamie, l'arbre qui produit la gomme-gutte ne se trouve ni dans le royaume de Siam ni en Cochinchine, mais est confiné sur le seul territoire du Cambodge, qui fournit tout ce que le commerce reçoit de cette substance. C'est au Cambodge seulement qu'il donne sans culture une floraison luxuriante, au milieu de l'épaisseur des jungles, et qu'il est propagé par ses graines transportées çà et là par des animaux sauvages, oiseaux, singes, etc., car jamais les naturels n'ont eu l'idée de semer les graines de cet arbre précieux.

Le meilleur moment pour récolter la gomme-gutte est un peu après la fin de la saison des pluies, c'est-à-dire de février à la fin de mars : on continue cependant son extraction jusqu'en avril et mai, parce que pendant ces deux mois la chaleur étant excessive, l'exsudation est moins aqueuse. Au moment où les arbres sont dans de bonnes conditions pour être exploités, c'est-à-dire quand le diamètre de leur tronc est au moins égal au volume de la cuisse d'un homme (les plus gros donnent les meilleurs produits), on pratique avec une hache des incisions sur plusieurs points du tronc et des plus fortes branches, et l'on introduit entre l'écorce et le bois des bambous destinés à recueillir l'exsudation qui se fait par les blessures. On choisit des bambous dont les entre-nœuds sont espacés de 4 à 8 pouces et dont le diamètre varie de 1 pouce à 3 pouces; pour qu'ils puissent être introduits dans la blessure de l'arbre, on les amincit en coupant la paroi externe jusqu'à ce que leur bord n'ait plus que l'épaisseur d'une feuille. On maintient ces vases en position par des liens tant que l'exsudation continue; dès que celle-ci a cessé, on les reporte sur de nouvelles incisions et l'on répète l'opération jusqu'à ce que les tubes soient remplis, ce qui demande de quinze à trente jours et quelquefois plus, suivant l'abondance de l'exsudation et le volume des

bambous. On expose alors les bambous à la chaleur du feu, en ayant soin de leur imprimer un mouvement de rotation, jusqu'à ce que, toute la partie aqueuse s'étant évaporée, la gomme-gutte ait acquis une consistance suffisante pour permettre d'enlever le bambou, dont les stries intérieures sont marquées à la surface de la gomme; elle est alors en de bonnes conditions pour être offerte au commerce. (*Pharmac. journal*, 3e série, 4 avril 1874.)

Analyse des feuilles de ricin. — Le *fluide extrait* des feuilles du ricin, employé avec avantage par quelques médecins américains comme galactogogue, laisse un dépôt que M. E. S. Wayne a reconnu être du nitrate de potasse. Il a aussi constaté que les feuilles du ricin contenaient une matière analogue à celle que le professeur Tuson a retirée des graines et à laquelle il a donné le nom de *Ricinine*. Cette substance amère n'a pas d'action sur le papier réactif et ne donne pas de précipité avec l'iodohydrargyrate de potassium; elle contient de l'azote, car chauffée avec la potasse elle donne une production d'ammoniaque. (*Americ. journ. of Pharmac.*, 4e série, IV, 97, 1874.)

Falsification de la serpentaire. — M. Maisch a eu l'occasion de constater récemment la falsification de l'*Aristolochia serpentaria* par le rhizôme du *Cypripedium pubescens*, L., falsification qui se pratique sur une grande échelle aux États-Unis, où l'on mélange ensemble les deux plantes malgré leurs caractères différentiels; le rhizôme de la serpentaire est assez mince et n'a presque jamais qu'un dixième de pouce de diamètre, avec des restes de tiges qui font saillie, et il se termine par une cicatrice à peine concave. Le rhizôme de *Cypripedium* est plus volumineux, ne porte pas de restes de tiges, et offre à leur place de larges cicatrices cupulaires dont quelques-unes, les plus anciennes, s'enfoncent profondément dans le rhizôme. D'ailleurs la stucture est très-différente, le *Cypripedium* étant une plante monocotylédone, tandis que la serpentaire appartient aux végétaux dicotylédones. (*Amer. journ. of Pharm.*, 4e série, IV, 106, 1874.) J. L. S.

Le Comité d'organisation du quatrième Congrès international des Sociétés de pharmacie vient de publier son programme complet. L'ouverture du Congrès aura lieu à Saint-Pétersbourg le 13 août 1874 (calendrier romain). Il sera clos le 18 août.

Chaque société de pharmacie a le droit d'envoyer un délégué ayant droit de vote par chaque centaine de ses membres ordinaires. Le mandat des délégués finit avec le Congrès.

Les délégués au Congrès seront porteurs d'un titre écrit qui leur confère le droit de voter au nom de la Société. Néanmoins tous les membres des diverses sociétés sont invités à assister aux séances du Congrès.

Le Comité d'organisation se réserve d'admettre aux séances des personnes non munies du titre de pharmacien et des reporters de la presse.

Les questions ont été indiquées dans le numéro de mars 1874 du *Journal de pharmacie et de chimie*, p. 231.

Deux séances du Congrès seront consacrées à des discussions scientifiques; tous les membres des sociétés pharmaceutiques peuvent y prendre part.

Les délégués désigneront par des bulletins de vote : un président, deux vice-présidents et trois secrétaires pour toute la durée du Congrès.

Le Congrès décide à la pluralité des voix.

Les discussions auront lieu en allemand, en anglais, en français et en russe. Des interprètes seront chargés de la rédaction. Le bureau fixera l'ordre dû jour de chaque séance, lequel sera lu au commencement de chaque séance.

Tout ce qui concerne le quatrième Congrès international doit être adressé au Comité d'organisation Wosnessenski Prospect, Haus, n° 31, quart. 18, à Saint-Pétersbourg.

Le bureau du Comité sera réuni dès le 12 août à l'hôtel Demuth, Stallhofstrasse.

Prière de faire connaître au Comité les noms des délégués avant le 15/27 juillet.

Les voyageurs qui se rendent en Russie doivent se munir

d'un passeport visé par un consulat russe. Il est bon qu'ils se pourvoient de monnaie russe avant de franchir la frontière.

Le Comité d'organisation met à la disposition des délégués, à des prix modérés, convenus à l'avance, l'hôtel Demouth, à la condition que ces délégués donneront avis de leur acceptation avant le 9 Août (calendrier romain).

Des membres du Comité d'organisation, distingués par une rosette blanche, se tiendront dans les gares des chemins de fer à l'arrivée des trains pendant la journée du 12 Août, pour recevoir les délégués étrangers.

Mort extraordinaire par inhalation d'acide carbolique.—M. Capel, chimiste anglais, fabricant de couleurs, souffrait depuis quinze jours d'un cruel mal de dents. Il s'enferma dans sa chambre, et quelques heures après, on le trouva mort étendu sur le parquet, couché sur des tubes communiquant à une bouteille d'acide carbolique. Sa face était noire et il avait vomi.

Le Dr Metcalf pense que M. Capel avait fixé un tube élastique de 10 pieds de long à une grande bouteille de verre contenant de l'acide carbolique, s'était assis sur une chaise mettant l'extrémité du tube dans sa bouche pour en faire tomber une goutte sur la dent, mais il ne put agir sans doute d'une manière efficace; le poison volatil s'empara de lui, il fut étourdi et tomba. Étant seul dans la chambre, le poison continua de couler dans sa bouche; bientôt le mouvement du cœur s'arrêta et il expira. Le jury a rendu un verdict de mort accidentelle par l'inhalation d'acide carbolique comme remède à un mal de dents. A. C.

Académie de médecine. — Une commission composée de MM. Bussy, Gobley, Poggiale, Regnauld, Buignet et Briquet est chargée de la présentation des candidats aux places vacantes dans la 4e division (physique et chimie médicales, pharmacie) des associés et correspondants nationaux et étrangers.

Une autre commission composée de MM. Bussy, Jolly, Cl. Bernard, Bouley, Depaul, Poggiale, Béhier, Delpech, Chauffard

Broca et Trélat, est chargée d'examiner une proposition tendant à réduire le nombre des membres et des sections de l'Académie.

M. de Lorgeril a déposé sur le bureau de l'Assemblée nationale une proposition de loi ayant pour but de frapper d'un impôt de 10 p. 100 les *remèdes nouveaux et spéciaux* connus dans le commerce sous le nom de *spécialités pharmaceutiques*.

D'autre part, neuf médecins, membres de l'Assemblée nationale, ont fait une proposition analogue.

Ces propositions ont été renvoyées à la commission du budget.

M. Guitteau est nommé professeur titulaire de pharmacie et de toxicologie à l'École de médecine et de pharmacie de Poitiers.

M. Malapert fils, suppléant à la même École, est nommé professeur adjoint de pharmacie.

M. Carles est nommé chef des travaux chimiques et pharmaceutiques à l'École de médecine et de pharmacie de Bordeaux.

M. Cauvet est nommé professeur d'histoire naturelle à l'École supérieure de Nancy.

Notre nouveau collaborateur M. John Eliot Howard est nommé membre de la Société royale de Londres.

M. Monsel pharmacien-major de 1re classe à l'hôpital militaire de Nancy, est nommé officier de la Légion d'honneur.

Un concours pour un emploi de professeur suppléant des chaires de chimie et de pharmacie s'ouvrira, le 15 novembre prochain, près les Écoles de médecine et de pharmacie d'Angers et de Toulouse.

L'Assemblée nationale a pris en considération une proposition de M. Léon Say, tendant à instituer un prix de 50,000 francs au profit de la personne qui découvrira *un moyen pratique de déterminer la présence et la nature de l'alcool dans les mélanges*.

BIBLIOGRAPHIE.

Nouveaux éléments de pharmacie, par A. Andouard, pharmacien, professeur à l'École de médecine et de pharmacie de Nantes. Paris, 1874, 1 vol in-8° avec 120 figures, 14 fr. — Chez J. B. Baillière et fils.

M. Andouard a divisé cet ouvrage en deux parties; le livre Ier comprend les médicaments de composition chimique simple et définie, les corps simples, les acides minéraux, les alcalis, les sels, les acides organiques, les alcalis végétaux, les corps neutres, tels que les alcools, les éthers, les phénols, les glucosides et les substances albuminoïdes.

Le livre II est consacré aux préparations pharmaceutiques, telles que les poudres, les sucs végétaux, les extraits, les sirops, les mellites, les teintures, les alcoolats, les cérats, les emplâtres, etc.

Les *Nouveaux éléments de pharmacie* de M. Andouard seront très-utilement consultés par les pharmaciens.

Formulaire de l'Union médicale. — Douze cents formules favorites des médecins français et étrangers, par le docteur N. Gallois. Paris, 1874, 1 vol. in-32, 2 fr. 50. — Chez J. B. Baillière et fils.

REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE ET DE PHARMACIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

Sur le nitrite d'amyle ou éther amylnitreux et ses usages thérapeutiques; par M. E. Rennard (1). — Ce composé, découvert par M. Balard, s'obtient ordinairement en faisant réagir l'acide azotique sur l'alcool amylique. M. Rieckher a conseillé de le préparer en faisant passer des vapeurs nitreuses dans l'alcool amylique.

(1) *Pharmaceutische Zeitschrift für Russland*, 1874, n° 1, p. 1. Consultez sur ce sujet : *Journal de pharmacie et de chimie*, 3e série, t. XXXVI, p. 314.

Comme source de vapeurs hypoazotiques, M. Bunge a eu recours à la distillation sèche de l'azotate de plomb. Les vapeurs nitreuses sont amenées dans l'alcool amylique (160 gr.) contenu dans un matras chauffé au bain-marie et en communication avec un condensateur de Liebig bien refroidi ; l'absorption des vapeurs nitreuses n'est complète qu'après huit ou neuf heures ; la distillation au bain-marie donne environ 140 grammes de liquide. Celui-ci est mis d'abord au contact d'une solution faible de carbonate de soude, puis lavé à l'eau, enfin desséché sur du chlorure de calcium. Cet éther dépouillé d'eau commence à bouillir à 93°, mais la plus grande partie distille entre 93° et 96° ; sur la fin de l'opération, la température s'élève jusqu'à 100°. Sa densité = 0,9048 à 15°.

On peut remplacer la distillation sèche de l'azotate de plomb par les produits que l'on obtient en faisant réagir de l'acide azotique (8 parties) sur la fécule (1 partie).

Dans ce procédé, il se fait toujours un peu de nitrate d'amyle et d'acide valérianique. L'emploi de la fécule et de l'acide azotique pour préparer les vapeurs nitreuses occasionne de plus la formation de l'azotate d'ammoniaque.

M. Maisch considère comme inutile la préparation des vapeurs nitreuses ; il propose de verser peu à peu, par très-petite quantité, l'alcool amylique dans l'acide azotique contenu dans une cornue ; de recueillir le produit distillé au-dessous de 100°, de le mettre en contact avec du carbonate de chaux, puis de le distiller.

Des expériences de M. Rennard, il résulte que l'acide azotique fumant, versé dans l'alcool amylique refroidi, donne une réaction tellement violente que le liquide est bientôt rejeté hors de la cornue. L'acide azotique D = 1,38 donne déjà un meilleur résultat ; il faut lui préférer de beaucoup l'acide de densité = 1,30. En employant 15 grammes d'alcool amylique et 20 grammes d'acide azotique (D = 1,30), on obtient 6 grammes d'éther amylnitreux rectifié, bouillant au-dessous de 100°, la moitié de l'alcool amylique se transforme en acide valérianique et en nitrate d'amyle : ce dernier composé bout à 148°, et l'acide valérianique à une température beaucoup plus élevée, ce qui rend leur séparation assez facile.

L'emploi des vapeurs d'acide hypoazotique donne des résultats plus avantageux. Si l'on chauffe au bain-marie d'eau bouillante 30 grammes d'alcool amylique dans une cornue mise en communication avec un condensateur de Liebig, et que l'on fasse arriver par un tube recourbé à angle droit, jusqu'au fond de la cornue, un courant de vapeurs nitreuses, la réaction devient très-vive, le liquide de la cornue entre en ébullition, et l'éther amylnitreux distille. L'ébullition cesse dès que les 4/5 du liquide de la cornue sont distillés; il reste dans la cornue un liquide jaune dont il ne passe plus que quelques gouttes à la distillation alors même que la température est élevée à 105°. Le liquide distillé se partage en deux couches : l'une aqueuse inférieure, l'autre éthérée est à sa surface; on lave celle-ci avec une solution de soude faible et mieux encore avec un lait de magnésie, puis avec de l'eau, enfin on la dessèche sur du chlorure de calcium et on la soumet à une nouvelle distillation. On obtient 23 grammes d'un liquide jaune, bouillant entre 93° et 99°, dont la densité =0,877.

Un mélange d'alcool amylique, d'acide sulfurique et d'azotite de potassium donne également un rendement satisfaisant. L'alcool amylique est mélangé peu à peu à son poids d'acide sulfurique; le mélange brunâtre est conservé pendant quelques jours jusqu'à ce qu'il soit complétement soluble dans l'eau. On met 26 grammes d'azotite de potassium dans la cornue, puis 15 grammes d'eau et 60 grammes d'acide amylsulfurique, et l'on distille au bain-marie; le produit, rectifié comme il a été dit précédemment, pèse 24 grammes.

L'azotite de potassium est économiquement remplacé par un mélange d'azotate de potassium et de cuivre métallique. On emploie : 60 grammes d'acide amylsulfurique, 30 grammes d'azotate de potassium, 6 grammes de planures de cuivre et 15 grammes d'eau; en procédant comme pour l'azotite de potassium, on obtient 19 à 20 grammes de produit pur. Le résidu consiste en grande partie en éther amylvalérianique que l'on peut obtenir à peu près pur en séparant les produits qui bouillent entre 185-188°.

D'après M. Rennard, certains échantillons d'éther amylnitreux sont mélangés à des produits plus volatils et à de l'alcool

amylique, bien que leur densité soit celle du produit pur (0,877).

L'éther amylnitreux a été recommandé tout d'abord par Richardson contre l'asthme; il est très à la mode aujourd'hui en Angleterre et en Amérique pour calmer les irritations nerveuses; on le fait respirer à l'état de vapeurs mêlées à l'air; trois à quatre gouttes répandues sur un linge suffisent ordinairement. D'après M. Battmann, l'inspiration de trois gouttes élève le nombre des pulsations du pouls; la face devient rouge et la pupille se dilate. Le patient éprouve une sensation de chaleur à la tête, sans douleur, un chatouillement constant du cou; cette action ne dure que quatre minutes. On a obtenu quelques bons résultats contre la migraine; ils ont été nuls vis-à-vis de l'angine de poitrine et des névroses. M. Rennard a confirmé ces résultats en ajoutant que dans les nombreuses préparations de ce produit qu'il a dû faire, il n'a jamais ressenti de céphalalgie, mais un produit impur, contenant du valéral ou de l'acide cyanhydrique, pourrait donner des résultats bien différents.

Sur la matière grasse du seigle ergoté; par M. O. Ficinus. (1) — M. Ficinus a observé qu'en préparant l'extrait fluide du seigle ergoté d'après la Pharmacopée américaine, on obtenait une proportion d'huile fixe très-considérable, 30 p. 100; c'est à l'altération de cette huile que M. Ficinus attribue la rapide altération de la poudre fine du seigle ergoté. Pour prévenir cette altération, il propose d'épuiser la poudre de seigle ergoté par l'éther, et de remplacer l'huile par un poids égal d'une poudre inerte (sucre de lait, réglisse). L'huile de seigle ergoté est épaisse, son odeur rappelle celle du beurre de cacao; elle rancit très-facilement.

---

(1) *Archiv. der Pharm.*, sept. 1873.

D'après les expériences de M. Pitat (*Thèse de l'École de pharmacie de Paris*, 1857), cette huile est saponifiable, très-soluble dans l'éther, solidifiable par le réactif Poutet. 224 grammes de seigle ergoté fournissent par l'éther 78gr,4 d'huile purifiée.

Influence des engrais sur les cinchonas et la production des alcaloïdes; par M. BROUGHTON. (1) — Les résultats obtenus en introduisant dans la culture des arbres à quinquina les engrais naturels et artificiels ont dépassé toutes les espérances que l'on en avait conçues. Les *Cinchona succirubra* et *officinalis* ont été les premiers soumis à ces expériences. A chaque arbre on a donné 1 livre (373 grammes) de sulfate d'ammoniaque et autant de guano; le végétal ne parut pas s'accroître d'une façon bien sensible, mais l'analyse démontra dans le *Cinchona succirubra* une plus grande richesse en alcaloïdes :

	Arbre avec engrais.	Arbre sans engrais.
Richesse en alcaloïdes..	7,25	4,89
Composés de quinine..	2,45	1,73
Cinchonine et quinidine.	4,80	3,11

En n'employant qu'une livre de guano par arbre, on a obtenu :

	Arbre avec engrais.	Arbre sans engrais.
Richesse en alcaloïdes..	5,29	4,76
Composés de quinine.	0,91	1,04
Cinchonine et quinidine.	4,38	3,72

L'addition du sulfate d'ammoniaque n'augmente pas suffisamment la proportion des alcaloïdes pour couvrir les frais.

En opérant sur le *Cinchona officinalis* et avec une livre de guano, l'accroissement de l'arbre n'est pas bien appréciable, mais la proportion des alcaloïdes est considérablement accrue :

	Arbre avec engrais.	Arbre sans engrais.
Richesse en alcaloïdes.	6,51	3,98
Composés de quinine	4,41	2,40
Cinchonine et quinidine.	2,10	1,58

Avec 3/4 d'une livre de sulfate d'ammoniaque, on a eu :

	Arbre avec engrais.	Arbre sans engrais.
Richesse en alcaloïdes..	5,96	4,54
Composés de quinine.	3,11	2,54
Cinchonine et quinidine.	2,65	2,00

(1) *Zeitschrift d. allg. Osterr. Apotheker-Vereines,* 20 oct. 1873, d'après *Pharm. Journ. and Trans.*

De 1867 à 1872, on a répété les mêmes essais avec du fumier d'écurie :

	Arbre avec engrais.	Arbre sans engrais.
Richesse en alcaloïdes..........	7,49	4,68
Composés de quinine..........	7,15	2,40
Cinchonine et quinidine.........	0,34	2,28

L'épreuve est ici des plus concluantes; l'engrais naturel s'est montré bien supérieur aux sels ammoniacaux; ce qui donne l'espoir d'accroître encore par la culture et le choix des engrais la richesse en quinine des plantations nouvelles.

Huile essentielle de sassafras (1). — A Richmond (Virginie), une maison de commerce fabrique chaque semaine 800 livres (400 kilog.) d'huile essentielle de sassafras par la distillation de 40,000 livres de racines de sassafras. Plusieurs autres établissements de cette ville se livrent à cette fabrication

---

Émulsion d'huile de foie de morue; par MM. Willard et M. Rice (2).

Huile de foie de morue.....	250 grammes.
Gomme adraganthe.......	4 —
Sucre blanc...........	16 —
Essence de *Gaultheria procumbens*.............	IX gouttes.
Essence de sassafras.......	I goutte.
— d'amandes amères....	X gouttes.
Eau...............	250 grammes.

L'auteur semble avoir eu surtout pour but de masquer au plus haut degré l'odeur et la saveur désagréables de l'huile de foie de morue. Cette émulsion contient à peu près la moitié de son poids d'huile de foie de morue.

Feu de Bengale rouge non spontanément inflammable; par M. Bottger (3). — Les éléments ordinaires du feu

(1) *Archiv. der Pharm.*, janv. 1874.
(2) *American Journ. of Pharm.*, 1873, p. 531.
(3) *Neues Repert. für Pharm.*, 1873, p. 630.

rouge sont l'azotate de strontiane, le soufre et le chlorate de potasse; leur mélange est sujet à s'enflammer spontanément, surtout si, au lieu de soufre en canons, on s'est servi de soufre en fleur et d'azotate de strontiane imparfaitement desséché.

Pour avoir un mélange qui se conserve bien et soit sans danger, on prend une partie de laque en écailles et quatre parties d'azotate de strontiane anhydre. Mais la laque en écailles est d'une difficile pulvérisation; on peut diminuer cet inconvénient en mélangeant les deux substances grossièrement pulvérisées, puis en les fondant à demi; après le refroidissement, le mélange se laisse plus aisément réduire en une poudre très-fine.

Amykosaseptine; par M. HAHN (1).—Sous ce nom, et plus souvent encore sous celui d'*amykos*, on désigne une liqueur antiseptique composée d'une infusion de girofle, d'acide borique et de glycérine. C. MÉHU.

Sur les essences de Cochlearia officinalis, de Tropæolum majus et de Nasturtium officinale; par M. HOFFMANN (2).— I. *Synthèse de l'essence de Cochlearia officinalis.* M. E. Simon a mis hors de doute la grande analogie qui existe entre l'huile de cochléaria et l'essence de moutarde; il a démontré que la désulfuration de cette huile éthérée est accompagnée de la formation de composés basiques, qu'elle forme avec l'ammoniaque une combinaison cristalline analogue à la thiosinnamine, et enfin que ce dérivé ammoniacal peut donner naissance à de l'acide sulfocyanhydrique. L'huile de cochléaria bout entre 156 et 159°, tandis que le point d'ébullition de l'essence de moutarde est de 148°. L'essence de cochléaria ne contient pas moins de 12 p. 100 d'azote.

Après plusieurs distillations fractionnées, M. Hoffmann a retiré de l'essence de cochléaria un produit bouillant entre 159 et 160° dont la composition est représentée par la formule

---

(1) *Neues Jahrb. für Pharm.*, août 1873.

(2) *Moniteur scientifique.*

$$C^5H^9AzS = \left\{ \begin{matrix} C^4H^9 \\ CS \end{matrix} \right\} Az;$$

d'après laquelle l'essence de cochléaria serait dans la série butylique le corps correspondant à l'essence de moutarde.

M. Hoffmann a fait préparer dans son laboratoire de l'essence de cochléaria et il a obtenu, en opérant sur 50 kilogrammes de plantes fraîches, 17 grammes d'huile bouillant entre 158 et 165°. Après plusieurs distillations fractionnées, il a séparé un produit bouillant entre 161 et 163° dont l'analyse a donné les nombres indiqués plus haut correspondant à la formule du sulfocyanate de butyle. Cette formule est encore confirmée par la combinaison ammoniacale

$$C^5H^{12}Az^2S = C^5H^9, AzS, AzH^3.$$

En chauffant l'huile avec de l'acide sulfurique concentré on obtient du sulfate d'amine dont il est aisé de précipiter la base au moyen d'un alcali. En traitant cette base par l'hydrate de potasse et la laissant en contact avec du sodium en fils, on obtient un liquide transparent, incolore, très-mobile, d'une odeur ammoniacale et un peu aromatique, bouillant à 63°, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther et brûlant avec une flamme éclairante. Cette base est de la butylamine,

$$C^4H^{11}Az = \left\{ \begin{matrix} C^4H^9 \\ H^2 \end{matrix} \right\} Az.$$

La butylamine ainsi obtenue, traitée par le sulfure de carbone et le bichlorure de mercure, a donné un sulfocyanate dont le dérivé ammoniacal présente exactement le même point de fusion que celui que l'on obtient directement avec l'essence de cochléaria.

Pour obtenir la plus grande quantité possible de sulfocyanate de butyle au moyen de la butylamine, on pèse la butylamine à l'état de chlorhydrate; on précipite ensuite la base, on la sature de sulfure de carbone jusqu'à disparition de toute réaction alcaline et on distille le sel avec du sublimé corrosif en employant une molécule de bichlorure de mercure pour deux molécules de base. La moitié de la butylamine reste alors dans le ballon à l'état de chlorhydrate.

Il existe quatre alcools butyliques isomères (1).

M. Hoffmann s'est assuré que l'essence de cochléaria ne dérive ni de l'alcool butylique normal, ni de l'alcool isobutylique, mais de l'*alcool butylique secondaire*. C'est avec ce dernier qu'il a pu réaliser la synthèse de cette essence. L'iodure de cet alcool butylique secondaire a été obtenu, suivant le procédé de M. de Luynes, en traitant par l'acide iodhydrique concentré un alcool de la série quaternaire, l'érythrite (2). Pour transformer en amine l'iodure de butyle bouillant à 118°, M. Hoffmann a traité ce dernier par l'ammoniaque. Pour préparer le sulfocyanate, il a employé la fraction de cette base distillant au-dessous de 120°. Le sulfocyanate d'alcool butylique secondaire est un liquide incolore, transparent, d'une densité de 0,944 à 12°, présentant l'odeur caractéristique de l'essence de cochléaria et bouillant à 159°,5. On a vu plus haut que le point d'ébullition de l'essence naturelle est compris entre 159 et 163°. Chauffé à 100° pendant quelques heures avec une solution d'ammoniaque, ce sulfocyanate donne un composé bien cristallisé fondant à 133° comme le composé analogue obtenu avec l'huile de cochléaria. *L'essence*

(1) L'alcool butylique, $C^4H^{10}O$, a été découvert par M. Wurtz dans l'alcool amylique du commerce. Il est incolore, bout à 109°, a une odeur qui ressemble à celle de l'alcool amylique, brûle avec une flamme éclairante et a une densité de 0,803. Son produit d'oxydation est l'acide butyrique, $C^4H^8O^2$. On admet généralement l'existence d'un radical hypothétique, le butyle, C^4H^9, dans cet alcool et dans les composés butyliques, tels que l'hydrate de butyle, l'iodure de butyle, la butylamine, etc. En faisant réagir sur cet alcool le chlorure de zinc, M. Wurtz a obtenu le butylène, C^4H^8, découvert par Faraday. P.

(2) M. Hoffmann a préparé l'érythrite en traitant du *Roccella tinctoria* ou *fuciformis* par un lait de chaux étendu, décantant le liquide rapidement et y ajoutant de l'acide chlorhydrique. On lave ensuite avec soin le précipité gélatineux ainsi obtenu, puis on le fait bouillir pendant plusieurs heures avec de l'eau de chaux; on filtre le liquide contenant de l'érythrite et de l'orcine, afin d'éliminer le carbonate de chaux; on évapore la liqueur filtrée et on la traite par l'acide carbonique pour précipiter toute la chaux. L'évaporation est continuée jusqu'à consistance sirupeuse, et le liquide mêlé avec du sable et traité par l'éther pour enlever l'orcine. On épuise le sable par l'eau, on concentre la solution d'érythrite, on précipite par l'alcool, on lave le précipité à l'alcool, on le traite par le noir animal, après l'avoir dissous dans l'eau et enfin on fait cristalliser l'érythrite. P.

de Cochlearia officinalis est donc l'isosulfocyanate de l'alcool butylique secondaire. Leur formule est



$$C^5H^9AzS = \left\{ \begin{matrix} C^4H^9 \\ CS \end{matrix} \right\} Az.$$

II. *Essence de Tropæolum majus.* — Cette plante, si répandue dans les jardins, a une odeur qui rappelle celle du cresson. 300 kilogrammes de cette plante soumis en plusieurs fois à la distillation avec de la vapeur d'eau ont donné 75 grammes d'un produit huileux qui, après l'avoir agité avec de la benzine et après avoir évaporé ce dissolvant, a donné comme résidu l'huile végétale.

L'huile obtenue ainsi est un mélange de différentes substances; son point d'ébullition est compris entre 160 et 300°. Les différentes portions du liquide distillé ne présentent pas la même odeur; aucune d'elles n'a celle des sulfocyanates. Après quelques distillations, M. Hoffmann a obtenu une ébullition constante à 226°, température à laquelle distille la plus grande partie de l'huile.

Ce liquide, bouillant à 226°, est incolore, très-réfringent, d'une odeur aromatique, d'une densité de 1,0146. Chauffé avec du sodium, il dégage une forte proportion de cyanogène. Fondu avec la potasse, il donne de l'ammoniaque. L'analyse a montré, dit M. Hoffmann, que cette huile est un *nitrile* et le *nitrile* de *l'acide toluique*, C^8H^7Az, préparé par M. Cannizzaro en chauffant le chlorure de benzyle avec de la potasse alcoolique (1). Cette substance est identique avec l'huile de *Tropæolum majus*. Cette huile, traitée par la potasse, se transforme en acide toluique, $C^8H^8O^2$; en décomposant le sel de potasse par l'acide chlorhydrique, on obtient des tables cristallines.

III. *Essence de Nasturtium officinale.* On a traité en six fois 600 kilogrammes de cresson en fleur et l'on a obtenu comme produit de la distillation 600 kilogrammes d'un liquide aqueux.

(1) Lorsqu'on enlève aux sels ammoniacaux une molécule d'eau, on les transforme en *amides;* ainsi l'acétate d'ammoniaque, $C^2H^3O^2$, AzH^4, moins une molécule d'eau H^2O, donne de l'acétamide, C^2H^3O, AzH^2. Les amides, à leur tour, en perdant une molécule d'eau, produisent des *nitriles.* L'acétamide, C^2H^3O, AzH^2, par exemple, perd, en présence de l'acide phosphorique, une molécule d'eau, H^2O, et le corps qui résulte de cette action est un nitrile, le *nitrile acétique*, C^2H^3Az. P.

Ce liquide, additionné de sel marin et de sel de Glauber, n'a laissé déposer aucun produit huileux. Pour en extraire l'huile, on a dû l'agiter avec l'essence de pétrole la plus volatile, chauffer ensuite le liquide à 140° pour enlever tout le pétrole; on a obtenu ainsi un résidu pesant à peine 40 grammes et qui n'était qu'un mélange. Après quelques distillations fractionnées on a obtenu un liquide pur bouillant à 253°,5 qui, traité par la potasse, s'est comporté comme un nitrile. Cette huile a pour densité 1,0014. Sa composition est exprimée par la formule C^9H^9Az. Elle serait un mélange homologue de l'huile de *Tropæolum*.

Fondue avec la potasse jusqu'à cessation de tout dégagement d'ammoniaque, l'huile de *Nasturtium* fournit un sel qui est décomposé par l'acide chlorhydrique. En traitant le produit par l'éther, on obtient, après évaporation de ce dissolvant, une huile incolore qui, au bout de quelque temps, se prend en une masse cristalline. Cet acide est soluble dans l'éther et l'alcool, peu soluble dans l'eau, et il fond à 47°. C'est l'acide *homotoluique* de MM. Erlen Meyer et Alexejeff ou *hydrocinnamique* de M. Swartz. M. Hoffmann propose de lui donner le nom d'acide *phénylpropionique*. Sa composition est représentée par la formule $C^9H^{10}O^2$.

Ainsi les essences de *Tropæolum* et de *Nasturtium* donnent des nitriles aromatiques au lieu de sulfocyanates aromatiques, comme on pouvait le supposer. M. Hoffmann s'est demandé si les plantes qui les fournissent ne contenaient pas primitivement des sulfocyanates qui pendant l'opération se transformeraient en nitriles par suite d'une désulfuration. On sait, dit-il, que les fabricants d'essence de moutarde font passer de l'hydrogène sulfuré dans leurs alambics dans le but de sulfurer le cuivre et d'empêcher ainsi la désulfuration de l'essence; on sait aussi que l'essence de moutarde contient toujours une certaine quantité de *cyanure d'allyle* (nitrile crotonique). Il n'est pas porté à croire que les nitriles retirés du cresson et de la capucine étaient contenus dans ces plantes à l'état de cyanate de benzyle et de cyanate de xylyle. P.

Le Gérant : GEORGES MASSON.

2414 Paris. — Imprimerie Arnous de Rivière, rue Racine, 26.

Sur l'extraction de la digitaline cristallisée; par M. C. A. Nativelle (1).

J'apporte au procédé décrit dans mon mémoire, couronné par l'Académie de médecine, pour la découverte de la digitaline cristallisée, des modifications importantes qui permettent d'obtenir sans difficulté la nouvelle substance, à un prix peu élevé, en plus grande quantité, et d'une pureté absolue.

Je suis parvenu à ce résultat en traitant, après l'épuisement de la digitale par l'alcool, le dépôt poisseux avec le chloroforme, qui s'empare de la digitaline cristallisée sans toucher à la *digitine*, relativement abondante, dont les cristaux se confondent avec ceux de la digitaline, et laisse à peu près intactes, dans le résidu de l'opération, les autres matières où elle se trouvait engagée.

La digitaline brute, qui résulte de ce traitement, ne retient plus qu'une matière huileuse, jaune, poisseuse, qui nuisait à sa cristallisation (2). Cette matière, qui jusqu'ici entraînait la digitaline, rendait longue et difficile sa purification, s'en sépare de la manière la plus heureuse au moyen de l'éther (3). L'éther sulfurique, ne dissolvant pas la digitaline cristallisée, devient par son affinité pour les corps gras, en cette circonstance, un agent précieux d'élimination. Rien n'est plus prompt, plus net que cette séparation complète de la matière huileuse de la liqueur mère, qui à peine devenue libre et décolorée laisse déposer en petits cristaux aiguillés et brillants la digitaline déjà pure.

(1) Mémoire présenté à l'Académie de médecine et à la Société de pharmacie.

(2) Cette matière est formée d'une huile grasse, épaisse, d'odeur particulière de digitaline amorphe, et d'une substance colorante jaune, rougissant par les alcalis.

(3) Le sulfure de carbone possède aussi cette propriété, mais il offre dans son application bien des inconvénients; j'ai dû y renoncer. C'est grâce à lui, néanmoins, que j'ai pu obtenir la belle digitaline cristallisée, formée de volumineux groupes soyeux et légers, préparée pour l'Exposition de Vienne et que j'ai présentée à l'Académie de médecine.

L'intervention de l'éther mettant en liberté la digitaline, simplifie l'opération. La matière grasse étant séparée, la digitaline cristallise avec une extrême facilité et les cristaux n'ont plus cette opacité qu'on ne faisait disparaître qu'après de nombreuses décolorations et une perte considérable.

Une autre modification était encore indispensable. Le bicarbonate sodique, destiné à saturer l'acide acétique du sel plombique, n'est plus ajouté au mélange; il décomposait ce dernier sel, qui passait, suivant la durée du contact, à l'état de carbonate ou de sel basique; dans ce dernier cas, une partie de la digitaline se fixait au nouveau sel, et était perdue pour l'opération. De là tant de variations dans le rendement. Le carbonate magnésique, que j'avais substitué au bicarbonate sodique, agissait, malgré son insolubilité, de la même manière.

Enfin, pour éviter de longues manipulations et abréger le travail, toutes les opérations se font par déplacement et n'exigent que quelques soins. Par ce mode essentiellement pratique, en quelque sorte analytique, on ne perd pas de produit. 100 kilogrammes de digitale peuvent se traiter avec la même facilité qu'un essai de 100 grammes.

Telles sont les modifications qui permettent, aujourd'hui, d'obtenir sans difficulté la digitaline cristallisée.

Considérations sur la digitale. — Avant de décrire le procédé à l'aide duquel je prépare la digitaline, je dois entrer dans quelques détails sur la valeur de la digitale à ses différentes phases de végétation.

La digitale de première année, surtout celle qui est récoltée trop jeune, n'est pas riche en digitaline cristallisée : charnue et pleine de suc, elle abonde en *digitaléine* et en *extractif;* la *digitine*, substance cristallisée, mais inerte, qu'il ne faut pas confondre avec le principe actif, s'y trouve comme dans la plante plus avancée.

La digitale de seconde année, au contraire, mieux élaborée, cueillie au moment où les premières fleurs apparaissent, en ne prenant que les feuilles débarrassées de leurs pétioles, est celle dont on doit faire usage, non-seulement pour l'extraction de la substance active, mais aussi pour son emploi en nature.

Les observations du docteur Withering, à l'égard de cette

plante, dont il fut, il y a un siècle, un zélé initiateur, concordent tout à fait avec mes analyses. Voici ce qu'il dit : « Les feuilles de la digitale ne doivent *être recueillies que sur les plantes de seconde année*, lorsque les premières fleurs font leur apparition sur la tige ; les feuilles seront débarrassées du pétiole et de la plus grande partie de la nervure médiane, de manière à ne conserver que le parenchyme (1). »

Ces remarques du savant médecin anglais sont très-justes. En effet, les racines, tiges, pétioles et nervures ne contiennent qu'une proportion très-faible du principe actif cristallisable. De 100 *grammes* de pétioles, je n'ai obtenu que 2 *milligrammes* de digitaline pure, tandis que de la même plante, en ne prenant que la partie verte des feuilles d'où provenaient ces mêmes pétioles, et en opérant sur *une quantité équivalente*, j'en ai obtenu 10 *centigrammes*, c'est-à-dire *cinquante fois autant*. Le rendement de la digitale, en suivant les indications qui précèdent, est de 1 *millième* au moins de digitaline cristallisée.

On trouve dans le commerce et en abondance, une digitale toute mondée, d'excellente qualité, lorsqu'elle est restée verte et emmagasinée bien sèche : je veux parler de la digitale des Vosges. Cette plante, récoltée en pleine maturité, est celle qui m'a donné les meilleurs résultats. De 100 *grammes*, j'ai obtenu 12 *centigrammes* de digitaline.

Il faut, comme on le voit, à défaut de cette dernière digitale, retrancher de la plante entière, avant de la mettre en traitement, toutes les parties inutiles, s'élevant à environ la moitié de son poids.

Extraction de la digitaline cristallisée.

Feuilles de digitale des Vosges, en poudre assez fine. . .	1,000	gramm.
Acétate plombique neutre.	250	—
Eau distillée, ou de pluie.	1,000	— (2).

Le sel plombique est dissous dans l'eau froide, on ajoute la

(1) Bouchardat, *Matière médicale.*

(2) Il sera facile d'augmenter ces proportions. D'ailleurs, la digitaline cristallisée est si active et si légère que, *un gramme* résultant de ce traitement sera pour le pharmacien désireux de la préparer lui-même, un approvisionnement suffisant. Pour une analyse, on prendra 100 grammes de digitale ; à la rigueur, 20 grammes suffiraient.

poudre, on mêle intimement, on passe à travers un tamis et on laisse en contact vingt-quatre heures, ayant le soin de mélanger de temps en temps.

On met ce mélange dans un vase à déplacement, on le tasse suffisamment et on l'épuise jusqu'à cessation d'amertume avec de l'alcool à 50° centésimaux. On obtient environ six parties de liqueur. On verse dans cette liqueur une solution contenant 40 grammes de bicarbonate sodique, dissous à saturation dans l'eau froide. L'effervescence terminée, on distille; la liqueur restante est évaporée au bain-marie jusqu'à réduction de 2,000 grammes; on la laisse refroidir, puis on l'étend de son poids d'eau. Deux ou trois jours après, on décante à l'aide d'un siphon la liqueur claire, on met égoutter le précipité sur un chausse en toile et on le presse (1).

Ainsi débarrassée de la liqueur extractive, ce précipité pèse 100 grammes environ. On le divise dans 1,000 grammes d'alcool à 80° centésimaux, en passant le tout à travers un tamis métallique ou de toile fine; on chauffe le liquide trouble qui en résulte jusqu'à l'ébullition, et l'on y ajoute une solution faite avec 10 grammes d'acétate plombique neutre; on continue de chauffer quelques instants, on laisse refroidir et l'on filtre (2). On verse sur le dépôt du filtre de l'alcool pour entraîner la liqueur qu'il retient, et on le presse. Cette liqueur est additionnée de 50 grammes de charbon végétal en poudre fine, lavé à l'acide et bien neutre; on la distille. Le charbon restant est chauffé quelque temps au bain-marie pour chasser ce qu'il retient d'alcool; on le refroidit, puis on le remet égoutter sur le tamis qui a servi à la division du précipité et on le sépare de la liqueur colorée. On sèche ce charbon à l'étuve, et on l'épuise, par déplacement, avec du chloroforme pur, jusqu'à ce qu'il passe incolore (3). On distille cette liqueur à siccité. Le résidu est la digitaline brute, mêlée

(1) Comme ce précipité est très-hydraté, on lui enlève par absorption, afin de pouvoir le presser, une portion de son humidité, en enveloppant la chausse d'un linge double, qu'on exprime à mesure qu'il se mouille.

(2) Cette filtration, par exception se fait au papier.

(3) Le résidu contient la *digitine*. Pour la séparer, on retire le chloroforme par distillation et on l'épuise par l'alcool à 80°, bouillant; on filtre

avec de la matière poisseuse et de l'huile. On la dissout à chaud dans 100 grammes d'alcool à 90° centésimaux, on ajoute 1 gramme d'acétate plombique neutre, dissous dans un peu d'eau et 10 grammes de charbon animal, lavé, en grains fins, sans poudre; après une ébullition de dix minutes on fait refroidir. On laisse déposer la liqueur, puis on la filtre dans un cylindre en verre garni d'un tampon serré de coton; elle passe vite et limpide; on ajoute, sur la fin, le dépôt de noir (1), et on l'épuise de toute amertume par de l'alcool. On distille; la digitaline, alors en masse grumeleuse cristallisée, n'est plus imprégnée que par l'huile colorée; on la sépare d'un peu de liqueur aqueuse qui s'y trouve, et on la dissout à chaud dans 10 grammes d'alcool à 90° centésimaux, on ajoute 5 grammes d'éther sulfurique rectifié et 15 grammes d'eau distillée, on bouche et l'on agite; deux couches se produisent: l'une supérieure, colorée, formée d'éther, qui s'est emparé de l'huile grasse; l'autre, inférieure et décolorée, contient la digitaline qui, devenue libre, cristallise aussitôt.

Deux jours après, on verse le tout dans un petit cylindre muni d'un tampon peu serré de coton; la liqueur mère s'écoule, puis la couche colorée; on entraîne par un peu d'éther ce qui reste de cette dernière, adhérente aux cristaux (2).

Obtenue ainsi, cette digitaline de première cristallisation est peu colorée; assez pure déjà pour en prendre le poids dans

---

par déplacement, on distille pour retirer la moitié de l'alcool et on laisse cristalliser. La liqueur mère retient un peu de digitaline; pour l'obtenir, on l'évapore à sec et on reprend par le chloroforme. On purifie la digitine, en la dissolvant dans l'alcool bouillant, décolorant par le noir en grains, filtrant et laissant cristalliser. La digitine se présente en belles aiguilles nacrées, très-blanches. Elle est totalement dépourvue de saveur.

(1) Si ce noir contenait de la poudre, la filtration se ferait lentement et la liqueur pourrait finir par cristalliser. Pour un traitement plus grand, ce noir serait moins fin et toujours sans poudre.

(2) Cette liqueur mère retient de la digitaline et l'huile fixe; on sépare l'une de l'autre en retirant par distillation l'éther et l'alcool, agitant le résidu avec du sulfure de carbone, qui dissout l'huile seulement. On reprend la digitaline en la dissolvant à saturation dans l'alcool chaud, ajoutant à la liqueur la moitié de son volume d'éther et un peu d'eau pour determiner la cristallisation. L'évaporation du sulfure de carbone donne la matière huileuse.

une analyse. Seulement, on déduit de la pesée un dixième, pour la *digitine* qui s'y trouve encore.

Pour l'avoir parfaitement blanche, deux purifications sont nécessaires; mais auparavant un traitement au chloroforme est indispensable pour la séparer du reste de digitine qui nuirait à sa pureté.

La digitaline bien sèche, réduite en poudre fine (1), est dissoute dans vingt parties de chloroforme; la solution éclaircie est filtrée dans un cylindre à travers un tampon serré de coton; la liqueur passe limpide; on la distille à siccité, et l'on verse dans le ballon un peu d'alcool destiné, en se vaporisant, à déplacer les dernières traces de chloroforme. On dissout cette digitaline dans 30 grammes d'alcool à 90° centésimaux, on ajoute 5 grammes de charbon animal lavé, en grains, on fait bouillir dix minutes la liqueur filtrée et le noir épuisé, comme on l'a indiqué, enfin on distille; la digitaline, cristallisée et sèche, tapisse les parois du ballon, mais elle est encore colorée. Pour l'avoir blanche, on la dissout à chaud dans 8 grammes d'alcool à 90° centésimaux, on ajoute à la solution 4 grammes d'éther et 8 grammes d'eau, on bouche et l'on agite; la cristallisation commence bientôt. L'éther ne se sépare pas On expose au frais de la nuit; le lendemain, la presque totalité (2) de la digitaline s'est déposée en petits groupes blancs aiguillés; ce qu'elle retenait de matières colorantes reste dans la liqueur mère. On verse le tout dans un cylindre et on lave les cristaux avec de l'éther, comme il a été dit plus haut.

La digitaline ainsi obtenue est blanche et pure. Cependant il convient de la reprendre une dernière fois pour l'avoir plus belle encore et parfaitement cristallisée.

Pour cela, on la dissout dans 25 parties d'alcool, à 93° centésimaux, on ajoute 5 parties de noir et l'on opère comme précédemment. La liqueur qu'on obtient est incolore, on la distille jusqu'à ce qu'il en reste 10 parties, qu'on amène à l'ébullition,

(1) La pulvérisation de la digitaline est dangereuse; on évite d'en respirer en mettant du coton dans les narines.

(2) Les quatre cinquièmes; ce que retient la liqueur mère se purifie presque sans perte; la quantité de matière colorante de cette seconde cristallisation est peu importante.

pour dissoudre un peu de digitaline qui s'est déposée, et on la verse dans un verre légèrement chauffé, tenu sous une cloche et couvert d'un disque. Les cristaux se forment alors lentement, par groupes, ou faisceaux d'aiguilles fines et brillantes, d'une grande blancheur.

Lorsqu'ils ne paraissent plus augmenter, on ôte le disque, et l'alcool étant presque évaporé, on les sèche à l'air, sur des doubles de papier de soie.

J'ai voulu, par ce dernier travail sur la digitale, faire mieux connaître la substanee active qu'elle contient, en rendant facile le moyen de l'obtenir.

On a reproché au procédé que j'ai décrit dans mon premier mémoire qu'il offrait de grandes difficultés ; on a été jusqu'à dire qu'il ne donnait aucun produit. C'est une erreur. On a mal opéré. La digitaline que j'ai adressée au concours, et plus tard celle obtenue par le savant rapporteur de la commission, en font foi.

Sans doute ce procédé laissait à désirer ; mais l'important était fait ; la digitaline, tant cherchée, était découverte et on pouvait l'obtenir.

Il n'était pas aussi facile, qu'on semble le croire d'arriver de suite à un procédé infaillible dans toutes les mains. Ce n'est qu'après bien des difficultés et deux années de recherches assidues que je suis parvenu à améliorer ce procédé.

Le pyrogallol en présence des sels de fer (suite et fin) (1) ;

par E. JACQUEMIN.

Professeur de chimie à l'école supérieure de pharmacie de Nancy.

Pyrogallol, sucre et chlorure ferrique. — Que l'on substitue le sucre de canne à la gomme pure, on conçoit qu'il n'y ait pa de différence, et que le chlorure ferrique agisse encore comme si le pyrogallol était dissous dans l'eau pure. En sera-t-il du sucrate de chaux ainsi que du gummate ? On conclut volontiers du particulier au général, et de certaines analogies à

(1) V. *Journal de pharmacie et de chimie*, t. XX, p. 9.

l'identité pour se dispenser de l'expérience. Il semble donc que gummate de chaux et sucrate de chaux soient constitués de la même manière, et que les remarques faites pour l'un se rapportent à l'autre. Il n'en est rien quant au sujet qui nous occupe, ainsi qu'on en pourra juger.

L'acide pyrogallique qu'on ajoute à du sucrate de chaux se colore en rose comme avec l'hydrate de chaux, et brunit très-rapidement à la surface; lorsqu'on verse une goutte de perchlorure de fer avant que cet effet compliqué d'oxydation ne soit terminé, le liquide ne bleuit pas, mais se colore en rouge foncé qui, étendu d'eau, paraît un peu pourpré, puis brun. Pour éviter l'excès de chaux, j'ai préparé le sucrate avec 1 gramme de chaux et 10 grammes de sucre, c'est-à-dire avec un grand excès de sucre de cannes, puisque le rapport des poids moléculaires est :: 56 : 342.

Le glucosate de chaux, préparé dans les mêmes conditions, s'est comporté de la même manière. J'ai répété l'expérience le lendemain avec le glucosate de la veille, et bien que le liquide fût devenu sirupeux, presque gélatineux, ce qui indiquait une modification moléculaire, le résultat n'a pas varié, avec cette seule différence qu'après agitation dans un tube avec un volume égal de solution pyrogallique, la viscosité resta telle que la coloration rosée, puis brune, ou le phénomène d'oxydation ne se produisit qu'à la surface.

Ces expériences, négatives à un certain point de vue, semblent prouver que le sucrate et le glucosate de chaux solubles ne sont pas des sels dans l'acception habituelle du mot qui implique une dissimulation réciproque des propriétés des constituants, mais des composés analogues aux hydrates alcalins ou alcalino-terreux. Des expériences ultérieures seront dirigées dans ce sens, qui pourront peut-être jeter quelque lumière sur la constitution moléculaire de certains corps.

Pyrogallol, matières albuminoïdes et perchlorure de fer. — J'avais constaté que si dans une dissolution de pyrogallol on versait du sulfocyanate de potasse puis du chlorure ferrique, la coloration rouge sang du sulfocyanate de fer paraissait, mais virait assez vite au rouge brun à la suite d'une participation de l'acide pyrogallique présent; je songeai donc un instant à appli-

quer ce fait à la vérification de la présence du sulfocyanate de potassium dans la salive; mais la salive additionnée de pyrogallol bleuit par des traces de perchlorure de fer par suite de l'intervention soit du lactate de potasse ou de soude, soit du mucus, soit de l'albuminate de soude. J'ai pu m'assurer que les matières albuminoïdes concouraient à cet effet aussi bien que les lactates.

Les matières albuminoïdes agissent à la manière de la gomme naturelle. Ajoute-t-on, par exemple, à une solution d'albumine filtrée du pyrogallol, puis une fraction de goutte de chlorure ferrique, on obtient une coloration bleue. Ainsi l'albumine, ou l'albuminate de soude, que le perchlorure de fer coagule, perd cette propriété par la présence et l'action spéciale de ce phénol; la solubilité de la couleur bleue violacée est complète, le filtre ne retient aucun résidu.

Le lait additionné de pyrogallol et de chlorure ferrique devient gris bleu clair.

Applications. — De ces faits découlent très-naturellement quelques applications à la chimie analytique et à la chimie de la teinture et de l'impression des tissus, que je crois devoir signaler dès maintenant, mais dont je me réserve l'étude pour la présenter ultérieurement avec quelques détails.

L'action de l'ammoniaque sur le chlorure pyrogalloferrique, que j'ai fait connaître (1), tellement sensible qu'on pourrait à l'aide d'un gramme de perchlorure de fer colorer ainsi en rouge pourpré 2 hectolitres d'eau, amène cette conséquence : que toute substance qui fera virer, soit au bleu, soit au violet, soit au rouge pourpre le rouge brun du chlorure pyrogalloferrique, pourra être rangée dans la classe des substances alcalines ou des alcaloïdes; que l'on aura par suite un moyen fort simple de distinguer l'alcaloïde du glucoside, qu'une nomenclature vicieuse tend à faire confondre.

Pour préparer le réactif, il faut avoir soin d'ajouter fort peu de chlorure ferrique au pyrogallol, puisqu'un léger excès de ce dernier ne peut nuire. On se servira d'une dissolution alcoolique lorsque la substance à essayer est insoluble dans l'eau.

(1) *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 8 sept. 1873.

L'alcaloïde, même solide, bleuit au contact du chlorure pyrogalloferrique, tandis que le glucoside ne produit aucun changement de teinte. J'indiquerai dans une prochaine publication les bonnes conditions où il faut se placer pour obtenir la réaction la plus nette, et son degré de sensibilité relative vis-à-vis des principaux alcaloïdes.

Un exemple en attendant qui, dans certain cas, fera préférer cette application à la teinture de tournesol. L'aniline, comme on le sait, ne ramène pas au bleu la teinture de tournesol rougie par un acide. Il suffit au contraire d'en ajouter une goutte à la dissolution aqueuse étendue du chlorure pyrogalloferrique, et d'agiter pendant quelques secondes pour obtenir une magnifique couleur bleue.

Toutefois, tant qu'un corps n'est pas pur, tant qu'on n'est pas certain de l'absence de toute trace d'un sel organique ammoniacal, alcalin, ou alcalino-terreux, on ne peut tirer de conclusion de ce virage au bleu, puique le chlorure pyrogalloferrique vire au bleu par l'action de l'acétate de soude, ou du tartrate d'ammoniaque, ou même de la gomme arabique ou gummate de chaux.

J'ai dit précédemment le parti que l'on pouvait tirer de l'action du pyrogallol sur le sucrate et le glucosate de chaux pour reconnaître si tel ou tel corps remplit réellement les fonctions d'un acide, si ses combinaisons neutres avec les alcalis peuvent être rangées dans la classe des sels.

D'autre part, la propriété que présentent les liqueurs rouges brunes pyrogalloferriques de s'altérer et de donner un précipité noir de tannomélanate de fer, celle des bleus au tartrate ferrico-potassique et à l'acétate ferrique qui conduit au même résultat, soit avec lenteur, soit immédiatement quand on fait bouillir, amène forcément l'idée d'application à la teinture et à l'impression du coton. Dans le cas de teinture, il faut maintenir le tissu ou les fibres textiles humides pour que l'insolubilité se produise et que la couleur se fixe. Dans le cas d'impression, on trouvera avantage à faire agir le pyrogallol sur un mélange de mordant de rouille sans excès d'acide et d'acétate de soude, épaissir, appliquer et vaporiser.

Ce noir laisse à désirer comme nuance, mais il peut servir

de fond à certaines couleurs composées de la dépendance du genre vapeur.

Sur l'acétate de soude anhydre; par M. BERTHELOT.

M. Reschauer (1) a fait la remarque que l'acétate de soude fondu entre en déliquescence au contact de l'air humide et attire jusqu'à 14 équivalents d'eau, en constituant une liqueur sursaturée; celle-ci cristallise subitement en abandonnant l'acétate hydraté : $C^4H^3NaO^4 + 6HO$; elle perd ensuite par évaporation spontanée les 8 équivalents d'eau excédants qu'elle avait d'abord absorbés. L'acétate hydraté, au contraire, perd la totalité de son eau dans le vide à la température ordinaire. Mais le sel anhydre ainsi obtenu se comporterait autrement que le sel fondu, d'après l'auteur, car il se bornerait à reprendre dans l'air humide les 6 équivalents d'eau perdus, sans se liquéfier : ce serait donc là un cas d'isomérie.

Il m'a paru intéressant de le soumettre au contrôle des épreuves thermiques. J'ai préparé d'abord l'acétate de soude anhydre, en le desséchant dans le vide froid. Ce corps, dissous dans 50 parties d'eau à 7°, a dégagé pour $C^4H^3NaO^4$. . $+ 4^{cal.},08$

La solution additionnée d'acide chlorhydrique étendu ($1^{éq.} = 2^{lit.}$) a dégagé. . . . . $+ 0,85$

D'autre part, l'acétate de soude fondu, au bout d'une heure de préparation, a été dissous à la même température, dans le même poids d'eau. J'ai trouvé. . . . . $+ 4,23$

L'addition de l'acide chlorhydrique a dégagé. . . $+ 0,85$

De même l'acétate de potasse, déshydraté dans le vide, perd la totalité de son eau. Ce corps, dissous dans l'eau, a dégagé pour $C^4H^3KO^4$. $+ 3,27$

le même acétate fondu a dégagé. . . . . $+ 3,21$

Je conclus de ces expériences que les acétates alcalins anhydres sont identiques, quelles que soient les conditions préalables de la déshydratation. J'ajouterai enfin que la dissolution récente de l'acétate de soude hydraté, $C^4H^3NaO^4 + 6HO$,

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie,* t. CXV, p. 116. 1860.

étendue au même degré que les précédentes, et additionnée d'acide chlorhydrique, a dégagé. . . . . +0,85 valeur identique aux précédentes. Comme elle répond à un déplacement complet, ou à peu près, de l'acide acétique par l'acide chlorhydrique, avec formation d'un corps identique dans les deux cas : le chlorure de sodium, il en résulte que les dissolutions de l'acétate de soude anhydre sont identiques avec les dissolutions de l'acétate hydraté. Il résulte encore de ces faits qu'il n'y a isomérie, ni entre les sels anhydres, ni entre les dissolutions des divers acétates de soude.

Les expériences intéressantes de M. Reschauer s'expliquent, je crois, autrement. La déshydratation de l'acétate de soude dans le vide est assez lente, et il suffit de la moindre trace d'acétate hydraté, demeuré emprisonné dans la masse, pour expliquer l'impossibilité de former avec celle-ci une liqueur sursaturée. Il n'en reste pas moins probable que la solution sursaturée renferme principalement un acétate anhydre (ou moins hydraté que le sel à 6HO). Comme on passe de cette solution concentrée aux solutions étendues, d'une manière continue et sans phénomènes thermiques bien particuliers, comme d'ailleurs l'addition d'une trace d'acétate de soude hydraté en cristaux à une solution sursaturée, mais étendue d'eau, jusqu'au degré où elle ne dépose rien par le contact des cristaux, ne donne lieu à aucun effet thermique spécial, il me paraît vraisemblable que les solutions étendues renferment encore le même acétate de soude anhydre, mélangé avec une certaine proportion (probablement croissante avec la quantité d'eau) d'acétate hydraté. Ce serait la production subite de cet hydrate solide, sous la forme cristallisée, dans toute la masse d'une solution concentrée, qui déterminerait le terme de la sursaturation, comme il arrive pour le sulfate de soude et tant d'autres sels.

La formation des hydrates salins solides, dans ces circonstances, semble subite et aussi complète que le comportent les équilibres qui doivent se produire entre l'eau, les sels anhydres et les sels hydratés, dans la portion des dissolutions subsistant après la séparation du sel cristallisé. Mais on conçoit qu'il ne doive pas en être toujours ainsi, et que certains hydrates puis-

sent se former peu à peu. Cette formation lente des hydrates doit pouvoir se traduire par les variations de la chaleur de dissolution de certains sels, et l'on peut la contrôler à l'aide du thermomètre : par exemple, en mêlant les liqueurs avec un nouvel acide, capable de les ramener lentement ou subitement à un équilibre identique. J'ai rencontré des observations de ce genre, notamment en étudiant le formiate de chaux, le formiate de strontiane anhydre, etc. J'ai d'ailleurs montré que le bisulfate de potasse anhydre, S^2O^7K, et l'acide acétique anhydre, $C^4H^3O^3$, peuvent être dissous, sans reprendre aussitôt l'équivalent d'eau qui leur manque. Au sein de l'eau même, l'hydratation complète de ces corps exige une heure et plus, comme le démontrent les expériences thermiques.

On s'explique par là pourquoi certaines sursaturations exigent un temps plus ou moins considérable pour cesser d'exister; il doit en être ainsi lorsque la sursaturation ne peut cesser que par la formation lente d'un nouvel hydrate. Peut-être même l'existence et la disparition d'un grand nombre de sursaturations salines expriment-elles uniquement l'existence et le passage d'un certain état d'hydratation (ou de combinaison) définie à un autre état défini, qui répond à une moindre solubilité.

Sur la matière colorante rouge du sang; par M. Béchamp.

J'ai poursuivi mes recherches sur le sang et j'ai réussi à en isoler la matière colorante rouge, totalement privée des autres matières albuminoïdes et gardant sa solubilité.

Le sang défibriné est étendu de la quantité d'eau strictement nécessaire pour amener la destruction et la dissolution des globules rouges. La liqueur est aussitôt additionnée d'extrait de Saturne, tant que celui-ci occasionne la formation d'un précipité. Ce précipité, qui est très-complexe, ne contient presque plus de matière albuminoïde. On l'éloigne par une filtration soignée ; un lavage à l'eau le décolore presque complétement. La liqueur filtrée, sans y ajouter les dernières eaux de lavage, est additionnée à son tour d'extrait de Saturne ammoniacal (un dixième d'ammoniaque caustique, ajouté à l'ex-

trait de Saturne au moment de s'en servir), un nouveau et très-volumineux précipité apparaît; on s'arrête au moment où le précipité cesse de se former. On laisse déposer la préparation, en l'abritant avec soin contre l'acide carbonique, ou bien on filtre en évitant l'accès de l'air, dont l'acide carbonique décompose aisément le second précipité plombique. Toute la matière colorante reste en dissolution, le précipité plombique se décolore par les lavages.

La solution rouge, très-foncée, que l'on obtient est traitée par le carbonate d'ammoniaque, ou par un courant d'acide carbonique, pour éloigner l'excès d'oxyde de plomb. On s'assure aisément, par l'acide sulfurique étendu ou par l'hydrogène sulfuré, que tout le plomb a été enlevé.

Cette solution se dessèche à l'étuve (35 à 40°) en lames minces d'un beau rouge grenat, lesquelles se dissolvent avec une belle couleur rouge, dans l'eau additionnée de carbonate d'ammoniaque. La matière ainsi isolée, chauffée avec précaution, en présence d'un peu de chlorure de sodium et d'acide acétique, sur la lame porte-objet du microscope, donne les cristaux d'hémine; mais cette matière n'est point pure, elle contient, à l'état d'acétates, les alcalis du sang et, probablement, l'urée. J'ai réussi à l'obtenir exempte d'alcalis par le tour de main que voici.

La solution rouge, obtenue après la précipitation par l'extrait de Saturne ammoniacal, est mêlée avec la moitié de son volume d'alcool à 50° C. et, ensuite, additionnée d'extrait de Saturne ammoniacal, tant qu'il se fait un précipité. La combinaison plombique insoluble, que l'on obtient ainsi, est rouge brique cette fois; elle conserve cette couleur après les lavages à l'alcool marquant 40° C. Les liqueurs filtrées sont à peine colorées. La filtration et le lavage doivent être faits à l'abri absolu de l'acide carbonique. Le précipité lavé, délayé dans de l'eau additionnée d'un peu de carbonate d'ammoniaque, est décomposé par l'acide carbonique. La nouvelle solution rouge se coagule par la chaleur, déjà à 61°; si on la dessèche et qu'on l'incinère, on trouve que les cendres ne sont point alcalines; il est aisé d'y constater la présence du fer...

Note sur l'emploi de la grenaille de fer pour remplacer la grenaille de plomb dans le rinçage des bouteilles;
par M. FORDOS.

Dans un travail présenté à l'Académie des sciences le 10 novembre dernier, et inséré dans le *Journal de pharmacie et de chimie*, j'ai démontré que la grenaille de plomb employée pour rincer les bouteilles laisse dans celles-ci, adhérent à la surface interne, duca rbonate de plomb, que les lavages n'enlèvent pas, et qui se dissout dans les liquides alimentaires ou médicamenteux que l'on y introduit : de là des boissons plombifères plus ou moins nuisibles à la santé.

La quantité de plomb laissée dans les bouteilles par le rinçage peut être augmentée dans certains cas que je vais mentionner.

Tout le monde sait que l'on rencontre assez fréquemment dans les bouteilles de vin, des grains de plomb qui y ont été oubliés. Quand on s'en aperçoit à temps, on se garde de boire le vin ; mais souvent on ne découvre le plomb que lorsque l'on arrive à la fin de la bouteille ; alors les personnes qui en ont bu en sont quelquefois légèrement indisposées.

Dans un autre cas que j'ai été à même d'étudier, dans le cours de mes recherches, et qui, je crois, n'a, jusqu'à présent, attiré l'attention d'aucun observateur, la quantité de plomb, introduite accidentellement dans le vin, peut être notablement augmentée, ainsi que je vais l'exposer : Lorsque l'on rince les bouteilles vides avec du plomb avant de les descendre à la cave, on ne prend pas toujours la précaution de n'y laisser aucune grenaille. Je tiens d'un tonnelier que, chaque jour, il rencontre dans les caves, des bouteilles contenant de la grenaille et souvent beaucoup ; or voici ce qui arrive : les grains de plomb donnent naissance, en présence de l'air et de l'humidité, à de la céruse qui adhère aux parois du verre, et n'est pas enlevée par les lavages. Cette céruse, en se dissolvant dans le vin, le rend plus ou moins insalubre.

Enfin dans un troisième cas, plus rare à observer, le danger

est plus grand. Quand on vide une bouteille de vin contenant de la grenaille engagée dans l'angle formé par les parois et le fond rentrant de la bouteille, et que l'on ne s'en aperçoit pas, il peut arriver que l'on descende la bouteille à la cave sans la rincer et sans retirer les grains de plomb ; alors la grenaille en présence de l'air et du vin resté dans la bouteille donne naissance à une quantité plus grande de sels de plomb que dans le cas précédent, et par suite à un vin plus insalubre encore.

Aussitôt la publication de mon premier travail sur ce sujet, j'ai cherché le moyen de remplacer la grenaille de plomb, et je suis arrivé à un résultat qui a dépassé mes espérances. Je ne parlerai pas de tous les essais que j'ai faits. Tout corps dur en grains peut être employé quand on n'a que quelques bouteilles à rincer ; mais il n'en est plus de même lorsqu'il s'agit de rincer quelques centaines de fioles, comme dans les hôpitaux civils et militaires, ou des milliers de bouteilles comme le font les tonneliers ; il est alors nécessaire d'avoir un corps qui nettoie rapidement, et qui soit assez dense pour tomber facilement quand on renverse les bouteilles l'une sur l'autre. J'ai rencontré toutes les qualités voulues dans la grenaille de fer fabriquée comme je vais l'indiquer.

J'ai fait couper des fils de fer en petits bouts de 4 à 5 millimètres, en prenant des fils de différents numéros. Les fils n°s 16, 17 et 18 donnent une grenaille qui convient pour les fioles. J'ai employé pour les bouteilles une grenaille fournie par les n°s 20 et 22 ; le n° 22 me paraît préférable. La grenaille de fer est, je ne dirai pas égale, mais supérieure à la grenaille de plomb comme moyen de rinçage. L'expérience en est faite et ne laisse rien à désirer. Depuis deux mois on nettoie les fioles avec de la grenaille de fer à la pharmacie de l'hôpital de la Charité, et les fioles sont nettoyées plus promptement et mieux qu'avec la grenaille de plomb ; et depuis un mois la grenaille n° 20 et n° 22 est employée par un tonnelier qui met chaque jour, en moyenne, cinq pièces de vin en bouteilles, et les résultats sont excellents. La grenaille de fer est d'un emploi facile et produit un nettoyage rapide et parfait. La grenaille est attaquée par l'oxygène de l'air pendant le rinçage, mais le

composé ferrugineux qui prend naissance ne s'attache pas, comme la céruse, aux parois des bouteilles, et il est facilement entraîné par les eaux de lavage. Quand bien même ce mode de nettoyage laisserait après lui un peu de fer oxydé, cela ne présenterait aucun inconvénient pour la santé.

Il reste en effet dans les bouteilles des traces de fer qui m'ont un instant préoccupé; je me suis demandé si cette quantité de métal, si minime qu'elle soit, ne pourrait pas agir sur la couleur des vins. Les expériences nombreuses que j'ai faites avec différents vins rouges ne m'ont donné de modification apparente de couleur dans aucun cas; il n'en a pas été tout à fait de même de *certains vins blancs* dont la teinte a été légèrement modifiée; mais le changement de teinte a été toutefois si faible que pour l'apprécier il a fallu comparer le vin expérimenté avec l'échantillon mis de côté avant l'expérience. Néanmoins, il serait peut-être prudent d'employer, pour rincer les bouteilles destinées à mettre du vin blanc de qualité supérieure, de la grenaille d'étain, comme cela se fait dans quelques fabriques, pour les bouteilles à vin de Champagne.

Si la grenaille de fer ne sert pas tous les jours, il est utile de la conserver dans une fiole pleine d'eau et bien bouchée. On pourrait, suivant le conseil de M. Dumas, ajouter à l'eau du carbonate de soude, de manière à avoir une solution alcaline qui retarde ou même empêche l'oxydation du fer.

Je ne puis terminer cette note sans insister de nouveau sur le danger que présente la grenaille de plomb. Plus j'étudie cette question, plus je suis convaincu qu'il y a urgence de prendre des mesures pour empêcher l'emploi de cette grenaille pour rincer les bouteilles, et j'insiste d'autant plus aujourd'hui, que l'on pourra se procurer facilement de la grenaille de fer qui n'offre aucun danger, et qui est préférable, sous tous les rapports, comme moyen de nettoyage.

Beaucoup de personnes disent : « Mais on n'entend pas parler d'empoisonnements occasionnés par le vin en bouteille; » je répondrai : Le danger n'en existe pas moins pour cela. La quantité de plomb qui se trouve dans le vin n'est pas telle qu'elle puisse produire un empoisonnement aigu; il s'agit d'un empoisonnement lent. Les troubles passagers que l'on peut

éprouver n'ont jamais été attribués au plomb par la raison que l'on ne se doutait pas de la présence de ce métal dans nos boissons alimentaires. Mais on sait que le plomb absorbé chaque jour, même en petite quantité, peut produire à la longue de grands désordres dans l'organisme et déterminer des affections graves. Les ouvriers qui travaillent dans les fabriques de céruse ne sont pas, non plus, exposés à un empoisonnement aigu; mais après des mois, et quelquefois des années, beaucoup sont atteints de maladies terribles, souvent mortelles, qui ont de tout temps attiré vivement l'attention des médecins.

Je serais heureux de voir les médecins étudier les maladies nombreuses qui atteignent plus particulièrement la population des villes, en prenant pour point de départ l'influence pernicieuse du plomb sur la santé. Je ne doute pas que l'on n'arrive par cette étude à des résultats importants et inattendus. Je crois qu'il faut rattacher à l'empoisonnement lent par le plomb un grand nombre de ces affections des organes de la digestion, désignées sous le nom de *dyspepsie*.

J'aurai atteint le but que je me suis proposé en me livrant à ces recherches, si je réussis à faire disparaître une des causes les plus probables de quelques affections graves auxquelles nous sommes tous exposés.

Recherches chimiques sur le cerveau;
par M. GOBLEY.

Organe principal de la sensation et centre commun des actions nerveuses, agent puissant des manifestations de l'intelligence et de la volonté, le cerveau de l'homme était forcément destiné à devenir un sujet d'études et de recherches. Tandis que les anatomistes et les physiologistes s'efforçaient, en creusant les détails de sa conformation, d'expliquer ses fonctions mystérieuses, les chimistes analysaient sa substance et en démontraient la composition toute exceptionnelle.

Ce n'est pas ici le lieu d'exposer tous les travaux entrepris dans cette direction; nous ne rappellerons que les principaux.

Burrhus a retiré du cerveau une matière grasse qu'il a comparée au blanc de baleine, et Thouret, une sorte de savon comparable au gras des cadavres.

D'après Fourcroy, la substance cérébrale renferme de l'eau, de l'albumine, une matière grasse d'une nature particulière, et des phosphates de soude, de chaux et d'ammoniaque.

Quelques années plus tard, Vauquelin a signalé dans cet organe, outre du soufre, de l'eau, de l'albumine, de l'osmazome et différents sels, une graisse rouge et une graisse blanche renfermant, l'une et l'autre, du phosphore.

Les matières grasses du cerveau ont été l'objet des recherches de Couerbe. Au lieu des deux graisses signalées par Vauquelin, ce chimiste en a admis cinq : 1° une graisse jaune pulvérulente ou stéaroconote; 2° une graisse jaune élastique ou céphalote; 3° une huile jaune rougeâtre ou éléencéphol; 4° une graisse blanche ou cérébrote; 5° enfin de la cholestérine.

M. Fremy, comme Couerbe, n'a porté son attention que sur la graisse cérébrale. En soumettant à des expériences rigoureuses les corps signalés par Couerbe, cet éminent chimiste a démontré que la plupart d'entre eux ne pouvaient être considérés comme des principes immédiats. Les recherches de M. Fremy ont fait connaître non-seulement des faits entièrement nouveaux et très-importants, mais elles ont de plus prouvé que la composition de la matière grasse du cerveau est beaucoup plus simple que le travail de Couerbe ne semblait le faire supposer. Les recherches de M. Fremy réduisent, en effet, à trois graisses principales celles qui sont contenues dans cet organe. Dans la nouvelle analyse de la graisse cérébrale qu'il a présentée, il distingue une graisse blanche ou acide cérébrique, une graisse rouge ou acide oléophosphorique et de la cholestérine; il admet en outre, des traces d'oléine, de margarine, d'acide oléique et d'acide margarique.

M. Gobley, en 1847, démontra l'identité des matières grasses du cerveau avec celles du jaune d'œuf de poule.

Depuis cette époque, M. Müller a constaté dans la graisse cérébrale, outre l'existence de la cholestérine, celle d'une substance phosphorée, d'un corps azoté et non phosphoré

qu'il a appelé cérébrine, et de plus la présence d'acides gras liquides.

M. Bourgoin, dans des recherches intéressantes sur le même sujet, a déterminé les proportions d'eau, de phosphore et d'azote qui se trouvent dans le cerveau. Il a de plus étudié la cérébrine et reconnu qu'elle ne renfermait pas de phosphore.

Enfin M. O. Liebreich, en 1866, a signalé dans la masse cérébrale l'existence d'un corps particulier auquel il a donné le nom de protagon.

D'autres travaux ont encore été exécutés sur le cerveau de l'homme. Ainsi M. Müller a constaté qu'il renfermait de l'inosite et de la créatine, M. Scherer, de la xanthine, etc., etc.

Après ce rapide exposé, je passe de suite à l'étude des corps que j'ai extraits du cerveau.

Eau.

La substance de cet organe renferme une forte proportion d'eau. Pour l'apprécier exactement, j'en ai chauffé une certaine quantité au bain-marie en ayant soin d'agiter continuellement; j'ai exposé ensuite le tout dans une étuve chauffée à 120°, et je l'y ai laissé jusqu'à ce qu'il cessât de perdre de son poids. Avant de soumettre la substance cérébrale à cette opération, j'avais eu le soin de la priver des membranes et du sang qui l'accompagnent toujours.

Pendant l'évaporation l'albumine se coagule; une partie de l'eau se sépare; la masse acquiert peu à peu une consistance pâteuse, et lorsque toute l'eau est évaporée, elle est grasse au toucher et possède une couleur d'un blanc grisâtre.

D'après mes expériences, la pulpe cérébrale renferme sensiblement 80 p. 100 d'eau. La substance blanche en contient moins que la grise, environ 75 p. 100, et la substance grise, 85.

Matières albuminoïdes.

Il existe dans le cerveau deux matières albuminoïdes; l'une est soluble dans l'eau, l'autre est insoluble dans ce liquide.

Albumine. — Lorsqu'on soumet la substance cérébrale à l'action de la chaleur, on remarque qu'une coagulation se pro-

duit dès que la température se trouve entre 60 et 70°. Cette propriété est due à l'albumine. On constate sa présence en triturant avec de l'eau distillée, dans un mortier, la matière du cerveau divisée, et en soumettant à l'action de la chaleur le liquide qu'on obtient par décantation.

Pour doser l'albumine, voici le procédé que j'ai suivi : On prend 100 grammes de substance cérébrale, débarrassée des membranes et du sang; on la divise avec soin et on la broie pendant longtemps dans un mortier, seule d'abord et ensuite peu à peu avec 1,000 grammes d'eau distillée. Après un repos suffisamment prolongé, on décante le liquide qui surnage le dépôt, on le filtre même si cela est possible; et lorsqu'on en a obtenu la moitié en poids, on chauffe à l'ébullition, et l'on reçoit sur un filtre l'albumine coagulée. Celle-ci, lavée à l'eau distillée, à l'alcool bouillant et à l'éther, puis séchée, donne la quantité de cette substance pour 50 grammes.

J'ai trouvé, par ce moyen, que 100 parties de pulpe cérébrale renfermaient environ 1 p. 100 d'albumine.

Céphaline. — Indépendamment de l'albumine, il existe dans la matière cérébrale une autre substance albuminoïde, qui a déjà été signalée et qui diffère de l'albumine par son insolubilité dans l'eau. Sa présence peut être constatée par les deux moyens suivants : 1° En traitant le cerveau à plusieurs reprises par l'alcool bouillant, on reconnaît que le poids du résidu n'est nullement en rapport avec la proportion d'albumine qui existe dans la masse cérébrale. 2° En mettant le cerveau très-divisé successivement en contact avec de fortes proportions d'eau, on voit, lorsqu'on a eu le soin de décanter chaque fois le liquide surnageant pour séparer l'albumine, que la substance insoluble qui reste comme résidu, débarrassée des matières grasses par l'alcool bouillant, est considérable. Cette matière existe dans la pulpe cérébrale à l'état insoluble; sous l'influence de l'alcool bouillant, elle prend peu à peu du retrait et peut être obtenue sous la forme d'une poudre grisâtre; elle contient du soufre et de l'azote, et laisse, lorsqu'on l'incinère, un léger résidu de phosphates de chaux et de magnésie. Elle possède la propriété de se dissoudre dans l'acide chlorhydrique en lui communiquant une couleur bleu violet. Sa composition est

celle des autres matières albuminoïdes. Je propose de la désigner sous le nom de *Céphaline*.

Ne serait-ce pas elle qui constituerait plus particulièrement la substance azotée propre aux tubes et aux corpuscules nerveux que les anatomistes ont signalés dans le cerveau?

La céphaline existe en grande quantité dans cet organe. Sa proportion est d'environ 7 p. 100.

Matières grasses.

Le cerveau renferme une grande quantité de matière grasse; sa proportion s'élève à environ un dixième de la masse.

Nous ne rappellerons pas les différentes opinions des chimistes sur sa composition; nous dirons de suite qu'elle nous a paru être formée surtout de cholestérine, de cérébrine et de lécithine; on y rencontre aussi une petite quantité d'oléine et de margarine.

Les meilleurs dissolvants de la graisse cérébrale sont l'alcool à 90° bouillant et l'éther. Au moyen de l'alcool, on peut séparer toute la matière grasse du cerveau; l'éther permet surtout d'isoler la cholestérine et la lécithine.

Cholestérine. — Les lames brillantes et nacrées que l'on aperçoit lorsque l'alcool bouillant que l'on fait agir sur la masse du cerveau se refroidit, sont formées par la cholestérine; seulement, cette substance est accompagnée de lécithine et de cérébrine.

Pour isoler la cholestérine, il faut reprendre par l'éther le produit fourni par l'alcool bouillant, et traiter le résidu abandonné par l'éther au moyen de l'alcool tenant en dissolution de la potasse caustique. Par la décantation et le refroidissement de la liqueur, on obtient des lamelles blanches et cristallisées que l'on purifie par des dissolutions répétées, d'abord dans l'alcool bouillant rendu alcalin par de la potasse, et ensuite dans l'alcool pur.

La cholestérine du cerveau présente la propriété et la composition de celle des calculs biliaires. Sa proportion est d'environ 1 p. 100.

(*La fin prochainement.*)

Sur la créatine; par M. Engel.

Il est très-difficile de caractériser la créatine. Je crois cependant avoir trouvé dans les faits suivants un moyen net et facile d'y arriver.

On sait que l'azotate d'argent et l'azotate d'argent ammoniacal qui précipitent un grand nombre des substances azotées qui se trouvent dans l'économie sont sans action sur une solution de créatine.

Mais si, dans une dissolution de créatine en excès, on verse de l'azotate d'argent, puis un peu de potasse, on obtient un précipité blanc qui se redissout dans un excès de potasse. Au bout de peu de temps, le liquide se prend en une masse gélatineuse, transparente, de telle sorte qu'il devient possible de retourner le vase dans lequel s'est faite l'expérience. Cette masse gélatineuse se réduit immédiatement à chaud, au bout de quelques heures à froid.

Il importe de ne pas mettre un excès d'azotate d'argent pour ne pas produire, sous l'influence de la potasse, un précipité olive d'oxyde d'argent.

Voici les proportions qui donnent les résultats les plus nets. Dans 2 centimètres cubes d'une solution saturée à froid de créatine, je verse cinq à six gouttes d'une solution au cinquième d'azotate d'argent; puis, à l'aide d'une baguette de verre, j'ajoute, goutte à goutte, de la potasse jusqu'à ce que le précipité qui s'est formé d'abord se soit redissous.

L'ensemble de ces faits est tout à fait caractéristique de la créatine.

Il se forme évidemment dans ces conditions une combinaison de la créatine (amide secondaire) avec l'oxyde d'argent. Dessaignes avait déjà cherché, mais vainement, à réaliser des combinaisons de la créatine avec les oxydes métalliques.

J'ai également obtenu une combinaison de la créatine avec l'oxyde de mercure. Si, dans une dissolution de créatine en excès, on verse du sublimé corrosif, puis de la potasse, on n'obtient pas immédiatement de précipité; mais, au bout de

quelques instants et plus rapidement par l'agitation, il se forme un précipité *blanc* cristallin. Le précipité est insoluble dans un excès de potasse et ne *noircit pas* sous l'influence de cet excès. A la longue ou plus rapidement à chaud, il y a réduction.

Si l'on verse goutte à goutte, dans une solution de créatine additionnée d'un excès de potasse, du sublimé corrosif, on obtient le précipité blanc dont je viens de parler, et lorsque toute la créatine a été précipitée, il se forme une coloration jaune d'oxyde de mercure sous l'influence d'un léger excès de sublimé. Il deviendra peut-être possible de doser ainsi volumétriquement la créatine.

Sur un nouveau réactif des iodates; par M. Egidio Pollacci (1).

Lorsqu'on met du phosphore en contact avec une solution aqueuse d'iodate de potasse, même très-étendue, l'iode est mis en liberté. Cette propriété peut être utilement appliquée à la recherche des iodates.

L'auteur pense que le phosphore, en présence de l'eau, donne d'abord avec les iodates de l'acide phosphorique et de l'iodure de potassium; l'acide phosphorique réagit ensuite sur l'iodure et produit du phosphate de potasse, de l'acide iodique et de l'acide iodhydrique. Enfin, ces deux acides se décomposant réciproquement, forment de l'eau et de l'iode.

Pour appliquer cette réaction à la recherche des iodates, on introduit dans un tube en verre le liquide que l'on se propose d'analyser, puis une lamelle de phosphore. S'il existe un iodate, la réduction de l'iode ne tarde pas à avoir lieu et le liquide se colore peu à peu en jaune brunâtre. En laissant le tube en repos, il se dépose même à la surface du phosphore de petites lames visibles d'iode. Cependant, pour démontrer d'une manière certaine la présence de l'iode, il convient d'employer l'empois d'amidon ou bien le sulfure de carbone, en suivant les règles connues des chimistes.

(1) *Gazzetta chimica italiana*, t. III.

M. Pollacci a remarqué, contrairement à ce que l'on pouvait prévoir, que le phosphore amorphe agit sur les iodates avec beaucoup plus d'énergie que le phosphore ordinaire. Avec le premier la réduction de l'iode est tellement vive et instantanée qu'il s'opère dans le liquide une vive agitation.

De nouvelles recherches de M. Pollacci démontrent que l'iodate de potasse est, à son tour, un réactif extrêmement sensible du phosphore. P.

Étude pharmacographique et chimique d'un nouveau succédané de l'écorce d'angusture; par MM. OBERLIN et SCHLAGDENHAUFFEN, professeurs à l'École supérieure de pharmacie de Nancy.

L'angusture vraie de Colombie (*Galipea officinalis*, Hanck), préconisée comme fébrifuge et abandonnée par suite d'accidents graves dus au mélange de cette écorce avec celle de la fausse angusture (*Strychnos nux vomica*, L.), reprend de nouveau son rang dans la thérapeutique.

M. Maisch signale (*Amer. Journ. of pharm.*, 4e série, tome IV, 1874, traduit dans le *Journal de pharmacie et de chimie*, mai 1874) l'apparition dans le commerce d'une nouvelle écorce qui sert à falsifier l'angusture vraie, quoiqu'elle en diffère sensiblement; l'origine botanique de cette nouvelle écorce n'est pas encore déterminée, d'après l'auteur. MM. Oberlin et Schlagdenhauffen ont été à même de s'assurer que, dans un grand nombre de pharmacies du département de Meurthe-et-Moselle et dans la droguerie française en général, on délivrait une écorce toute différente de l'angusture officinale et dont les caractères physiques et organoleptiques correspondent complétement à celle qui a été décrite par Maisch.

Ils se sont, dès la fin de 1873, occupés de l'étude pharmacographique et chimique de la dite écorce, et ils ont constaté qu'elle appartenait à l'arbre appelé *Esenbeckia febrifuga* (Martius), *Evodia febrifuga* (Saint-Hil.), du genre *Pilocarpée* de la famille des *Diosmées*. Cet arbre, très-abondant dans la province de Minas-Geraes, au Brésil, y est connu sous la dénomination de *Tres folhas vermelhas* ou *Laranjeiro do mato*. L'écorce y

est très-estimée comme tonique, fébrifuge, anti dysentérique, et les indigènes lui donnent le nom de *China Piaoi*, *China du Brésil.*

MM. Oberlin et Schlagdenhauffen ont trouvé dans cette écorce un alcaloïde azoté; ils indiqueront plus tard la composition et les caractères de ce produit et donneront en même temps l'étude chimique de cette écorce. E. J.

Sur le Cinchona hasskarliana de Java ; par M. DE VRY.

Dans la revue des travaux de pharmacie publiés à l'étranger à la page 245 du *Journal de pharmacie et de chimie* de mars dernier, M. Méhu cite un travail de M. J. Jobst dans lequel il est fait mention d'un soi-disant Cinchona harskarliana. Quoique ce nom lui ait été donné par un botaniste distingué, feu M. Miquel, je ne puis l'accepter comme une espèce, parce que je l'ai vu naître comme un hybride produit par la fécondation des fleurs d'un Cinchona calisaya malade, par le pollen de vigoureux Cinchonas pahudiana qui se trouvaient tout près. Après avoir récolté moi-même les fruits du Cinchona calisaya, je reconnus plus tard que les jeunes plantes différaient de la plante dont les graines avaient germé. Peu de temps après, j'ai quitté Java; mais en étudiant les rapports sur la culture des Cinchonas à Java, je m'aperçus que les différences que j'avais remarquées n'étaient pas accidentelles, mais qu'elles s'étaient maintenues, ce qui a induit M. Miquel à considérer cette plante comme une espèce nouvelle. Dans la séance du 3 mars de la Société linnéenne de Londres, M. Howard a lu un mémoire de M. Brougton « sur l'hybridisme dans le genre Cinchona », et à l'occasion de ce mémoire, a eu lieu une discussion dans laquelle M. le docteur Hooker affirma qu'un grand nombre de plantes, considérées par les botanistes comme des espèces, ne sont probablement que des hybrides; les hybrides de Cinchona observés tant par Brougton que par moi furent cités comme des preuves à l'appui de cette assertion.

J'ai prié mon ami M. Ivor, à Ootacamund, de féconder un Cinchona calisaya par le pollen d'un Cinchona pahudiana,

ce qu'il m'a promis de faire. Je persisterai donc jusqu'à ce que cette expérience ait prouvé le contraire, à considérer le soi-disant C. hasskarliana comme un hybride auquel j'ai donné le nom de *Cinchona calisaya hybrida*.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

Sur l'ébullioscope Vidal; par M. E. MALLIGAND et Mlle E. BROSSARD-VIDAL.

Le sucre, les résines, les acides citrique et tartrique, dans certaines proportions, n'altèrent pas le point d'ébullition de l'alcool dans lequel on les a fait dissoudre. Cette observation, faite par feu M. l'abbé Brossard-Vidal, fut pour lui le point de départ d'une idée nouvelle qu'il exécuta en appliquant le point d'ébullition particulier à chaque mélange d'alcool et d'eau à la détermination de la richesse alcoolique des vins et autres liquides spiritueux; il imagina pour cela un instrument connu sous le nom d'*ébullioscope*.

L'appareil que nous avons l'honneur de présenter à l'Académie a été perfectionné par MM. Jacquelain et E. Malligand. Il comprend :

1° Une lampe à mèche de combustion uniforme;

2° Une petite cheminée disposée au-dessus de la mèche pour rendre la combustion invariable et déterminer la surface de chauffe ;

3° Une bouillotte conique fermée à la partie supérieure par un disque à vis, percé de deux ouvertures, l'une destinée à livrer passage à un thermomètre coudé, l'autre à soutenir un *réfrigérant condensateur*, ajusté à vis et formé de deux cylindres concentriques. Cette bouillotte, vers son extrémité inférieure, reçoit, à des hauteurs diamétralement opposées, les deux extrémités d'un petit cylindre, courbées en cercle, mais infléchies en spirale.

Ce tube, qui se remplit du même liquide que la bouillotte, traverse la boîte de la petite cheminée, et, par conséquent,

reçoit sur une petite surface toute la chaleur de la flamme; le liquide graduellement échauffé circule de bas en haut dans ce cylindre, arrive dans la bouillotte et s'y condense en abandonnant la chaleur latente de la vapeur, jusqu'à ce que toute la masse liquide soit en ébullition. C'est vers ce moment que la colonne mercurielle du thermomètre commence à se fixer, pour se maintenir au même point pendant dix minutes environ;

4° Un thermomètre à mercure recourbé à angle droit et descendant dans la bouillotte, de façon que son réservoir plonge à volonté, soit dans le liquide en ébullition, soit dans la vapeur de ce même liquide;

5° Une règle horizontale, fixée sur le couvercle de la bouillotte pour servir d'applique au thermomètre, ainsi qu'à une petite échelle mobile destinée *à suivre les pressions barométriques*, et qui est graduée pour l'indication des degrés alcooliques de zéro à 25°.

Voici quelques-uns des résultats fournis par l'ébullioscope:

Un même vin, de richesse inconnue, essayé dans un même appareil, a donné, pour soixante-sept expériences consécutives (du 11 mars au 6 avril 1874), 166 divisions demi-millimétriques, avec une différence, soit en plus ou en moins, de 1 demi-millimètre.

Six appareils fonctionnant ensemble, chargés d'un même mélange d'alcool et d'eau, ont accusé pendant dix minutes une richesse alcoolique de 9°,15. Ces mêmes appareils chargés d'un même vin accusèrent tous les six dans le même temps 11°,3 d'alcool.

Un demi-litre de vin de Malaga, réduit de moitié par concentration, additionné après refroidissement d'eau et d'alcool absolu, de manière à contenir 16/100 d'alcool, le tout mesuré à + 15°C., puis coupé de son volume d'eau, a donné à l'ébullioscope 8°. Ce dernier mélange étendu encore de son volume d'eau a donné 4° à l'ébullioscope.

Cet instrument nous semble donc devoir fournir facilement, avec peu de liquide (70 centimètres cubes) et rapidement (en neuf minutes) des indications précises et toujours comparables dans la détermination de la richesse des liquides alcooliques,

tels que vins secs ou liquoreux, liqueurs de table, vernis et alcools purs ou additionnés de principes solubles.

Sur un cas d'empoisonnement par le plomb;
par MM. G. BERGERON et L. L'HÔTE.

Il y a quelques mois, dans une propriété du département de Seine-et-Marne, vingt-six personnes ont été gravement atteintes. On avait cru d'abord à une épidémie de fièvre typhoïde bilieuse; deux personnes ont succombé, et les médecins qui ont soigné les malades ont observé tous les caractères de l'empoisonnement par le plomb.

La justice s'est livrée à une enquête: on a pensé d'abord que l'empoisonnement était accidentel et qu'il était dû à des eaux de drainage qui traversaient un tuyau de plomb avant d'arriver dans le réservoir. Ce tuyau a 1 mètre environ de longueur; depuis vingt ans qu'il est posé, on n'avait jamais constaté d'accidents chez les personnes qui buvaient ces eaux, et il n'avait été fait à cette conduite aucune modification.

Le plomb se trouvait dans la saumure qui servait à conserver le beurre consommé dans la propriété. Cette saumure se comporte avec les réactifs comme une solution d'un sel de plomb. L'analyse a démontré qu'elle renferme en dissolution du sel marin en forte proportion, du sucre, du salpêtre, de l'acétate de soude et du chlorure de plomb; ce dernier sel est le résultat de la réaction de l'acétate de plomb sur le chlorure de sodium.

En calculant le plomb à l'état d'acétate de plomb, on a trouvé dans 1 litre de six échantillons de saumure $2^{gr},3$ à $7^{gr},5$ de ce sel.

Le beurre étant bien pressé retient encore une quantité appréciable de plomb. Du reste, pour les usages culinaires, le beurre était employé tel qu'il sort de la saumure et sans avoir été pressé.

L'absorption lente du plomb à l'état de chlorure dissous dans le chlorure de sodium a été sans aucun doute la cause de l'empoisonnement. Le plomb dans cet état constitue, au

dire de M. Mialhe, la dissolution saturnine la plus vénéneuse.

Nous avons été chargés de rechercher le plomb dans les organes d'une des victimes de cet empoisonnement. A cet effet, les organes ont été réduits séparément par la chaleur à l'état de pulpe molle, puis traités par un grand excès d'acide azotique pur et concentré pour opérer la destruction de la matière organique. Le plomb, précipité des dissolutions par un courant de gaz acide sulfhydrique, a été pesé à l'état de sulfate de plomb.

Nous avons trouvé une proportion notable de plomb dans les intestins, dans le foie et dans le cerveau. L'existence du plomb dans le cerveau, dans les cas d'empoisonnement de cette nature, a été niée par divers auteurs; la constatation a été faite par nous d'une manière certaine; le plomb qui s'y trouvait a été pesé. L'autopsie avait été faite sur une table de bois, et le cerveau avait été isolé avec soin des autres organes (1).

A propos de cet empoisonnement tout à fait accidentel et primitivement attribué aux eaux que les tuyaux de drainage amènent dans la propriété, nous avons dû nous occuper de l'action exercée par ces eaux (suivant leur provenance et la nature des terrains qu'elles traversent) sur les tuyaux de plomb.

Action de l'hydrogène pur sur le nitrate d'argent; par M. H. Pellet.

Divers savants se sont récemment occupés de l'action de l'hydrogène pur sur le nitrate d'argent. Les résultats obtenus n'étant pas concordants, nous avons repris l'étude de cette question et nous avons reconnu que les contradictions des auteurs provenaient du plus ou moins de neutralité du sel d'argent :

1° *Action à froid de l'hydrogène pur sur une solution de*

(1) M. Daremberg a rappelé dans une note qu'il avait trouvé du mercure dans les reins, du mercure et des traces de plomb dans le cerveau d'un ouvrier peintre en bâtiments atteint de saturnisme et en outre d'une intoxication mercurielle à la suite d'un traitement antisyphilitique.

nitrate d'argent neutre. — L'hydrogène, obtenu avec du zinc distillé et de l'acide chlorhydrique purifié par le procédé de M. Houzeau, traverse deux flacons laveurs renfermant l'un de la soude, l'autre du nitrate d'argent, pour enlever les moindres traces d'acide et d'arsenic. Dans ces conditions, le gaz est sans action sur le nitrate d'argent (30 grammes par litre), même par une action prolongée. A la température de 80°, on obtient un léger précipité gris jaunâtre qui ne se forme que pendant les premiers instants de l'expérience, et qui est d'autant plus abondant que la solution est plus concentrée.

On peut expliquer ce fait, qui paraît confirmer une des assertions de M. Russell, en admettant que le nitrate d'argent neutre renferme une certaine quantité d'oxyde d'argent qui est réduit par l'action de l'hydrogène pur. En effet, la solution, séparée du précipité par filtration, n'est plus précipitable par l'hydrogène.

2° *Nitrate d'argent alcalin.* — Le nitrate d'argent fondu présente toujours une réaction alcaline plus ou moins prononcée, qu'il doit à la présence d'une trace d'oxyde d'argent dissous, réductible à chaud et à froid par l'hydrogène pur. Si l'on acidifie la liqueur par quelques gouttes d'acide azotique, cette action ne se manifeste plus; quant à la formation du nitrite d'argent, admise par M. Russell, nous avons pensé qu'un corps aussi instable ne saurait exister en présence de l'acide nitrique, surtout à une température élevée. C'est ce qu'a vérifié l'expérience.

Une solution d'azotate d'argent a été acidifiée à l'aide de deux gouttes d'acide azotique (pour 20 centimètres cubes). Une partie, chauffée en présence de papier ioduro-amidonné, ne décela aucune trace de composés nitreux. Dans les mêmes conditions, l'addition de 1 ou 2 milligrammes de nitrite d'argent influença immédiatement le papier réactif.

M. Dumas rappelle que, en s'occupant de ses expériences sur les poids atomiques, M. Stas avait reconnu qu'au moment où le nitrate d'argent desséché atteint le point de fusion, il s'en dégage quelques traces d'acide et qu'il passe de l'état neutre à l'état alcalin; mais la perte qu'il éprouve étant égale à 1/15748 de son poids seulement, elle n'exerce pas d'influence appré-

ciable sur le rapport entre l'acide azotique et l'oxyde d'argent; elle n'en a aucune non plus sur le rapport entre l'azote et l'argent, objet principal que M. Stas avait en vue.

Il n'y a donc rien à rectifier, ajoute-t-il, malgré les faits que signale M. Pellet, aux résultats de M. Stas, relativement au poids d'azotate d'argent séché ou fondu qu'un poids donné d'argent peut fournir.

Sur une nouvelle pile thermo-électrique; par M. CLAMOND.

J'ai adopté pour la confection de mes couples l'alliage de zinc et d'antimoine employé par Marcus et des lames de fer pour armatures. J'ai adopté l'alliage d'antimoine et de zinc, parce qu'il est bon conducteur de l'électricité et parce que la température de son point de fusion rend plus pratique et plus facile à réaliser mon mode de coulage.

Voici la disposition de l'appareil :

Les barreaux sont assemblés en couronnes et accouplés en tension. Ces couronnes, composées de dix barreaux chacune, sont superposées et séparées entre elles par des rondelles en amiante.

Le tout forme un cylindre dont l'intérieur est luté avec de l'amiante et chauffé au moyen d'un tuyau en terre réfractaire percé de trous. Le gaz, mélangé à l'air, sort de l'intérieur de ce tuyau et vient brûler dans l'espace annulaire compris entre le tube et les barreaux. Les extrémités des couronnes viennent aboutir à des pinces en cuivre fixées sur deux planchettes. Les couronnes peuvent être accouplées en tension ou en surface : la surface que peut recouvrir chaque couronne est de 7 décimètres carrés, ce qui fait 35 décimètres carrés pour toute la pile. On obtient alors un dépôt moyen de 20 grammes à l'heure de cuivre de bonne qualité.

La dépense du gaz est réglée au moyen d'un régulateur (rhéomètre) de M. Giroud, qui la rend invariable et met à l'abri des variations de pression.

Ainsi disposée et construite, la pile marche des mois entiers

sans entretien ni surveillance, fournissant un courant absolument constant.

Le modèle présenté dépense 170 litres, c'est-à-dire environ 5 centimes de gaz à l'heure, et dépose 20 grammes de cuivre, ce qui porte la dépense de gaz par kilogramme de cuivre déposé à 2 fr. 50.

Sur les combinaisons de l'hydrogène avec les métaux alcalins; par MM. L. TROOST et P. HAUTEFEUILLE.

Les recherches qui font l'objet de cette note établissent: 1° que l'hydrogène forme avec le potassium une combinaison définie ayant l'éclat d'un métal, et dont la composition est représentée exactement par la formule K^2H ($K = 39$, $H = 1$); 2° que l'hydrogène forme également avec le sodium une combinaison définie, d'aspect métallique, et dont la composition est représentée exactement par la formule Na^2H ($Na = 23$, $H = 1$).

Potassium hydrogéné. Le potassium soumis à l'expérience était contenu dans une nacelle de fer, placée au fond d'un tube de verre communiquant par un tube en T, d'une part avec un manomètre, et d'autre part avec un robinet à trois voies, qui permettait de le mettre en communication soit avec une pompe de Sprengel, soit avec une source d'hydrogène pur et sec. Le tube contenant le métal pouvait être porté successivement à diverses températures que l'on maintenait constantes pendant un très-grand nombre d'heures. On a constaté ainsi qu'on peut fondre le potassium et le maintenir liquide dans une atmosphère d'hydrogène sans qu'il y ait absorption de ce gaz. L'hydrogène ne commence à être absorbé qu'au-dessus de 200°; à cette température, l'absorption est d'une lenteur extrême; elle est beaucoup plus rapide si l'on chauffe vers 350 ou 400°.

Le potassium hydrogéné préparé par un long séjour dans le gaz hydrogène est à la température ordinaire, très-cassant, semblable par son aspect à un amalgame d'argent, dont il a le grain cristallin et tout l'éclat; aussi est-il difficile de se dé-

fendre de comparer le potassium hydrogéné à un véritable alliage. Ce composé peut être fondu dans le gaz hydrogène ou dans le vide sans subir la moindre altération. Mis au contact de l'air, il s'enflamme immédiatement. Le potassium hydrogéné chauffé au-dessus de 200° dans le vide commence à se dissocier. On peut, entre 330 et 430°, mesurer les tensions d'hydrogène qui limitent la décomposition de ce corps, et constater que les tensions de dissociation croissent d'abord lentement avec la température, tandis qu'à partir de 370°, de très-faibles variations de température s'accusent par un accroissement très-rapide des pressions.

Ce corps ne se forme pas avant 200° et se décompose à 411° sous la pression atmosphérique.

Sodium hydrogéné. Le sodium peut être fondu dans le gaz hydrogène sans absorber la moindre trace de ce gaz. Ce métal n'absorbe pas encore l'hydrogène à 200°, température à laquelle l'absorption se produit avec le potassium. C'est seulement vers 300° que cette propriété du sodium commence à se manifester. Dès 421° elle cesse de se produire, si l'hydrogène ne possède pas une pression supérieure à la pression atmosphérique. Les limites dans lesquelles on peut préparer le sodium hydrogéné, sous la pression atmosphérique, sont donc plus resserrées que pour le potassium hydrogéné.

Ce corps est mou comme le sodium à la température ordinaire; mais il devient très-cassant, facile à pulvériser, cristallin un peu avant sa fusion. Il est blanc d'argent, un peu plus fusible que le sodium et doué de plus d'éclat que ce métal : il présente donc l'aspect d'un alliage. Ce corps peut être fondu dans le vide sec et dans l'hydrogène. Il est moins altérable à l'air que le composé correspondant du potassium. Le sodium hydrogéné se prête sans trop de difficulté à une détermination de densité qui n'a pu être effectuée sur le composé K^2H, beaucoup trop altérable. La densité de Na^2H peut se prendre dans l'huile de naphte. Cette densité est 0,959 par rapport à l'eau et celle du sodium employé à la préparation et prise dans les mêmes conditions est 0,970.

Le lithium, chauffé à 500° dans le gaz hydrogène sous la pression de 760 millimètres absorbe dix-sept fois son volume

de gaz; le thallium, dans les mêmes conditions, n'en dissout que trois fois son volume.

Expériences concernant les combustions au sein de l'organisme animal; par M. Schutzenberger. — Les expériences de MM. Mathieu et Urbain, d'une part, et celles de l'auteur et de M. Risler, d'autre part, permettent de supposer que les combustions ont surtout lieu dans la profondeur des tissus parcourus par le réseau capillaire. Les tissus organisés agiraient par leurs cellules sur l'oxygène comme le font les cellules de levûre de bière, qui jouissent de la singulière propriété d'absorber l'oxygène avec production d'acide carbonique.

La combustion serait le fait des tissus vivants et les globules rouges ne joueraient d'autre rôle que celui de véhicules de l'oxygène. On doit pouvoir réaliser la désoxygénation du sang artériel en faisant passer le sang rouge à travers des canaux à parois perméables aux gaz au sein d'un milieu liquide ou pâteux sans action chimique sur les éléments du sang autres que l'oxygène.

M. Schutzenberger a réalisé ces conditions en délayant de la levûre fraiche dans du sérum de manière à former une bouillie. Le système circulatoire est représenté par une série de cadres rectangulaires en carton mince, sur les deux faces desquels on colle avec un vernis résineux une feuille mince de baudruche. Des petits tubes plats en verre sont fixés aux deux extrémités du cadre, entre les deux feuilles qui composent le carton, et permettent de faire communiquer l'intérieur des cadres les uns avec les autres, au moyen de petits tubes en caoutchouc. On joint aussi plusieurs cadres en les repliant les uns sur les autres. Deux piles semblables, que l'auteur appelle respiratoires, sont placées dans les deux compartiments d'une auge rectangulaire divisée par une cloison médiane. Elles sont reliées chacune par leur cadre supérieur et au moyen d'un tube à trois branches muni de robinets à un même flacon contenant du sang rouge défibriné. Les tubes d'écoulement adaptés au cadre inférieur de chaque pile font saillie en dehors des compartiments respectifs de l'auge et se terminent par des tubes cylindriques

en verre blanc. Dans l'un des compartiments de l'auge on verse du sérum mélangé à de la levûre, dans l'autre du sérum pur, de manière à immerger les piles; le tout est maintenu vers 40° centigrades.

Si l'on fait circuler le même sang rouge dans les piles avec une égale lenteur, on constate que le sang correspondant au sérum pur *reste rouge*, tandis que celui qui a traversé les canaux perméables aux gaz immergés dans la bouillie de sérum et de levûre, *devient noir*.

Le sang qui sort de la pile a ses globules intacts, et il suffit de l'agiter à l'air pour lui rendre sa couleur rouge primitive. La matière colorante et la levûre n'ont subi d'autre altération que la perte d'oxygène.

Densité de l'hydrogène combiné aux métaux; par MM. TROOST et HAUTEFEUILLE.—L'hydrogène forme avec le palladium, le potassium et le sodium des combinaisons définies, parfaitement stables, Pa^2H, K^2H, Na^2H, et présentant un ensemble de caractères communs. Ces composés possèdent la propriété d'absorber le gaz hydrogène, mais c'est une simple condensation de gaz.

Le palladium hydrogéné est métallique; le potassium hydrogéné rappelle l'amalgame d'argent, le sodium hydrogéné est également métallique; on est donc obligé de les rapprocher des alliages et de regarder l'hydrogène comme un véritable métal.

Graham a essayé de conclure de la comparaison de la densité du palladium et de celle de ce métal hydrogéné la densité de l'hydrogène qu'il a appelé *hydrogenium*. Il admet que la combinaison du palladium avec l'hydrogenium se fait sans contraction, c'est-à-dire que les deux éléments conservent leur volume respectif. Pour déterminer la densité du palladium hydrogéné, il mesurait l'allongement qu'éprouve un fil de palladium lorsqu'on le sature de gaz hydrogène au pôle négatif d'un voltamètre. Il a trouvé ainsi pour la densité de l'hydrogenium d'abord, 1,708 et après de nouvelles déterminations, 0,733.

Les auteurs font observer que la méthode employée par Graham manque de précision, mais que le composé défini Pa^2H

qu'ils ont obtenu n'abandonnant pas d'hydrogène à la température ordinaire, ils ont pu prendre sa densité par les méthodes rigoureuses employées en physique. La densité du palladium hydrogéné déterminée ainsi est égale à 11,06, celle du palladium fondu étant 12,0. La densité de l'hydrogène combiné au palladium est donc 0,62. Le volume atomique de l'hydrogène serait 1,6, c'est-à-dire le plus faible des volumes connus.

Sur la matière colorante et les acides volatils du vin; par M. DUCLAUX. — Suivant M. Duclaux, la matière colorante du vin est une substance transparente, ayant la couleur et la consistance de la gelée de groseille un peu ferme, soluble dans l'eau et l'alcool. Elle absorbe l'oxygène de l'air, se fonce en couleur, et devient de plus en plus insoluble dans l'eau, et laisse déposer des pellicules; elle conserve la propriété de se dissoudre dans l'alcool, et se colore d'une belle teinte pourprée.

Le dépôt obtenu par l'action du temps ou par celle des acides donne par la dessiccation une substance dure, cohérente. Cette matière, traitée à chaud par une solution concentrée de potasse, devient d'abord verte, puis reprend une teinte rouge et se dissout. La liqueur alcaline laisse déposer la matière colorante en présence des acides. Cette opération doit être conduite rapidement.

Ces faits servent à expliquer les phénomènes de décoloration qui se produisent dans les vins qui vieillissent.

La matière colorante de la *mauve* devient, à l'inverse de celle du vin, de plus en plus soluble dans l'eau par l'action de l'oxygène.

La teinture de *cochenille*, examinée au spectroscope, produit des bandes d'absorption essentiellement différentes de celles du vin.

La teinture de *Phytolacca* est décolorée subitement au moyen de l'hydrogène naissant, tandis qu'il ne décolore le vin que très-lentement. Mais on remarque que sous l'influence de l'hydrogène, la teinture de *Phytolacca*, mélangée au vin, décolore rapidement celui-ci.

M. Duclaux a essayé, en fractionnant les produits, de déter-

miner la nature, la quantité totale et les proportions relatives des acides volatils des vins. Il a trouvé ainsi que lorsque ces liquides sont sains, ils renferment de l'acide acétique, en proportion très-faible, mélangé à 1/12 ou 1/15 d'acide butyrique. La quantité d'acide valérianique ne dépasserait pas 10 milligrammes par litre.

La maladie du tourné ou de la pousse s'accompagne de la formation d'acide acétique et d'acide métacétique, ce que l'on démontre en étudiant, par comparaison, deux échantillons d'un même vin, l'un chauffé et resté inaltéré, l'autre non chauffé et devenu malade.

La maladie de l'amertume développe de l'acide acétique, de l'acide butyrique et des traces d'acides gras supérieurs.

Études sur la transformation du fer en acier; par M. Boussingault.—M. Boussingault rappelle qu'on transforme le fer en acier en le cémentant dans du charbon de bois. Dans le procédé de la cémentation, le fer étiré en barres de 1 à 2 centimètres d'épaisseur et le charbon sont en contact, au rouge cerise vif, pendant vingt jours et vingt nuits. L'opération dure environ un mois.

En sortant des caisses, le fer est couvert de vésicules, d'ampoules variables dans leur nombre, dans leurs dimensions, et qui lui ont fait donner le nom d'*acier poule*. Le fer a perdu sa structure granuleuse ou fibreuse, sa teinte bleuâtre et sa ténacité. L'acier poule est dur, cassant; son grain offre un reflet jaunâtre ou d'un gris plus ou moins foncé. Quand la carburation a atteint le maximum, il présente à la cassure une disposition ondulée, la blancheur et l'éclat de l'argent.

Dans ce travail, M. Boussingault s'est proposé de rechercher en quoi l'acier poule différait du fer. Il a pu estimer le fer à 1/10 ou 2/10 de milligramme près, par la méthode volumétrique due à M. Margueritte, à la condition d'employer pour 1 gramme de fer une dissolution de permanganate de potasse assez diluée pour occuper un volume de 340 à 350 centimètres cubes, 1/10 de centimètre cube accusant ainsi la présence de 2/10 à 3/10 de milligramme de fer. Pour mesurer un aussi

fort volume de solution de permanganate que celui qu'on doit employer, il a eu recours à la pipette de Stas.

Dans une première expérience, M. Boussingault a trouvé qu'une barre de fer pesait, avant la cémentation, 4,949gr,54, et après la cémentation, 4,994gr,20. L'augmentation de poids était donc de 44gr,65. Une barre semblable pesant 5,124 grammes avait augmenté de 75gr,60. Celle-ci avait été introduite dans la partie de la caisse à cémenter où la chaleur devait être la plus forte. Ces deux barres contenaient avant la cémentation, 0,99100 de fer et 0,00118 de carbone combiné, et, après la cémentation, 0,97650 à 0,98200 de fer et 0,00995 à 0,01512 de carbone combiné. Les quantités de silicium et de manganèse ont peu varié avant et après la cémentation : le phosphore a augmenté et le soufre a été éliminé en grande partie. Il y a eu dans ces expériences et dans une autre faite sur un fer de Suède une perte de fer, très-légère, il est vrai, mais constante.

Les aciers fondus au creuset ne renferment que des traces de soufre, et généralement des quantités de phosphore qui échappent à l'analyse. Ils sont considérés comme étant de qualité supérieure, et M. Boussingault pense qu'ils sont réellement constitués par du fer et du carbone.

Recherches sur la germination; par MM. Dehérain et Landrin. — Lorsqu'on introduit sous une cloche, retournée sur le mercure, 1 volume déterminé d'air atmosphérique, 1 gramme de graines (blé, colza, cresson, lin, orge), puis une quantité d'eau suffisante pour les mouiller, on observe, après quelques jours, une diminution de volume de plusieurs centimètres cubes qui atteint habituellement environ le dixième du volume total du gaz en expérience. Dès le troisième jour, l'atmosphère confinée renferme une faible quantité d'acide carbonique. L'analyse indique que la perte de gaz porte sur l'azote comme sur l'oxygène; cependant le gaz restant est plus riche en azote que l'air atmosphérique.

Si l'on prolonge l'expérience pendant deux ou trois semaines, le volume du gaz augmente considérablement. Tout l'oxygène disparaît et l'on reconnaît qu'il s'est dégagé une quantité d'acide carbonique bien supérieure à celle qu'aurait pu donner tout

l'oxygène contenu dans l'atmosphère primitive, qu'il est apparu souvent de l'hydrogène et que le volume de l'azote a lui-même augmenté. L'acide carbonique et l'hydrogène paraissent être formés aux dépens de la matière organique.

Quant à l'origine de l'azote, les auteurs ont fait des analyses qui les ont conduits à reconnaître que les graines d'orge, de lin, de froment renferment une petite quantité d'azote libre. Cependant toutes les graines n'en contiennent pas. Ils ont constaté aussi, comme Th. de Saussure, qu'aucun gaz n'est aussi nuisible à la germination que l'acide carbonique; il suffit d'introduire dans de l'oxygème quelques centièmes d'acide carbonique pour voir la germination s'arrêter presque aussitôt que les radicelles ont apparu. Si la quantité d'acide carbonique est notable, les graines pourrissent sans germer.

Lingot de 250 kilogrammes de platine et d'iridium alliés, fondu au Conservatoire des arts et métiers; par M. le général MORIN. — On a préparé en grand au Conservatoire des arts et métiers, pour les étalons métriques, un alliage formé de 90 p. 100 de platine et de 10 p. 100 d'iridium, avec tolérance de 2 p. 100 en plus ou en moins de ce dernier métal. Il s'agissait d'obtenir d'une même fonte de cet alliage des deux métaux les plus réfractaires un lingot du poids de 250 kilogrammes, supérieur de beaucoup à tout ce qui avait été fait jusqu'à ce jour.

Avant d'entreprendre cette grande opération, il fallait se procurer les deux métaux à allier à l'état de pureté convenable. La grande difficulté était d'obtenir les 25 kilogrammes d'iridium nécessaires, tant à cause de la rareté des résidus de fabrication dont on l'extrait que du procédé d'extraction de ce métal. La direction des mines de Saint-Pétersbourg et les dispositions bienveillantes du gouvernement russe ont assuré l'approvisionnement, et grâce aux méthodes aussi sûres qu'ingénieuses de M. H. Deville, on a pu obtenir de l'iridium pur.

M. Deville a exécuté d'abord quelques fusions partielles, 5 à 10 kilogrammes de platine pur, puis celle d'un lingot de 50 kilogrammes du même métal, à l'aide de chalumeaux à

double bec; il a obtenu ainsi, par le mélange de l'oxygène pur avec du gaz d'éclairage, l'énorme température d'environ 2,000°, jugée nécessaire pour fondre le platine et son alliage. M. Deville a préparé ensuite avec les deux métaux une série de petits lingots de 10 à 15 kilogrammes, puis trois lingots d'environ 83 kilogrammes qui ont donné à l'analyse des résultats identiques. La fusion totale des 250 kilogrammes de platine iridé, obtenue avec sept chalumeaux, dans un creuset en pierre de calcaire grossier, n'a exigé qu'environ 65 à 70 minutes.

Il résulte des analyses faites par M. Deville que cet alliage contient 10,29 p. 100 d'iridium. Le lingot obtenu satisfait donc aux conditions imposées par la commission internationale.

Osmium pur extrait des résidus de fabrication du platine; par M. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE. — M. Deville présente à l'Académie un flacon contenant 8^k,200 d'osmium pur qui a été extrait des résidus de la fabrication du platine. Il fait remarquer que l'acide osmique est une matière très-dangereuse pouvant produire des effets toxiques extrêmement variés. Ainsi M. Debray a eu les yeux malades par suite des émanations de cet acide; M. Clément a été très-souffrant d'une éruption cutanée pendant tout le cours du travail, et M. Deville a épr u é des phénomènes d'asthme et des dyspnées qui l'ont fatigué beaucoup. Il est porté à croire que l'acide osmieux, découvert par M. Frémy, est la matière qui introduit l'osmium dans les liquides de l'économie.

L'osmium ainsi obtenu a été préparé en même temps que 37 kilogrammes d'iridium pur qui ont été remis à la commission du mètre. MM. Deville et Debray ont dû employer des méthodes nouvelles plus expéditives et plus sûres pour la production d'une aussi grande masse métallique. Ilss le feront connaître plus tard.

Mémoire sur les moyens de combattre l'invasion du Phylloxera; par M. DUMAS. — Le Phylloxera a deux existences, dit M. Dumas, l'une souterraine, sous forme aptère, infiniment nuisible, pendant laquelle il semble pos-

sible de l'atteindre; l'autre aérienne, sous forme ailée, où il est à peu près insaisissable.

C'est donc à poursuivre le Phylloxera dans les profondeurs du sol qu'il convient de s'appliquer. D'après les résultats acquis, les moyens se réduisaient à trois : le noyer, l'ensabler, l'empoisonner.

Pour noyer le Phylloxera, il faut avoir à sa disposition de grandes masses d'eau, et il suffit, lorsqu'on est favorisé sous ce rapport, de mettre à profit les indications de M. Faucon.

S'il s'agissait de l'ensabler, il faudrait enfouir au pied de chaque cep, dans une cavité creusée exprès et traversée par des racines, quelques litres de sable par où puissent se développer des radicelles, qui seront ainsi mises à l'abri du Phylloxera.

Quand on se propose d'empoisonner le Phylloxera, on est conduit à opérer, au moyen de gaz dont la formation serait provoquée sur place, à proximité des racines, ou par des vapeurs lourdes.

M. Dumas résume ce mémoire en ces termes :

Le *sulfhydrate d'ammoniaque*, engendré lentement sous terre, au voisinage des racines de la vigne, constitue le poison le plus sûr pour atteindre le Phylloxera sans nuire à la vigne. On l'obtient en mêlant, sur place, des équivalents égaux d'un sulfure alcalin et de sulfate d'ammoniaque.

Le *sulfure de carbone* fournit des vapeurs d'une incontestable efficacité, dont il est indispensable, toutefois, de modérer la production, en associant à cette substance des matières qui en diminuent la tension, et spécialement des savons résineux ou huileux à base de potasse, dont l'action nuisible au Phylloxera serait mise à profit dans les moments pluvieux, le sulfure de carbone ayant agi lui-même par les temps secs.

Le *sulfocarbonate de potassium*, enfin, offre un ensemble de propriétés faites pour attirer l'attention particulière des personnes qui demandent aux agents chimiques des moyens de destruction pour le Phylloxera.

Mais je considère comme un devoir de signaler à la vigilance des propriétaires de vignes et à celle de l'autorité la recherche et la destruction de tout cep sur lesquels se manifes-

tent des signes de la présence du Phylloxera. Lorsque la maladie est à son début, il est très-difficile de s'en apercevoir, puisque l'insecte est sous terre ; mais, dès que des signes extérieurs en manifestent la présence sur un seul cep, ceux qui l'entourent sont déjà atteints, et la nécessité d'arracher et de brûler sur place le cep malade et ceux dont il est environné est évidente. Cette opération sera suivie de l'empoisonnement du sol que les ceps détruits occupaient.

La police des vignobles aurait dû être effectuée avec cette rigueur qui a préservé notre pays de l'extension et des ravages de la peste bovine. Le Phylloxera sera dompté, dès qu'on sera bien convaincu qu'il s'agit d'une peste animale, et qu'on se décidera à mettre à profit, à cette occasion, les principes adoptés aujourd'hui pour la surveillance des épizooties (1).

Je me résume dans les conclusions suivantes :

Comme moyen préventif, dans les pays sains où la maladie débute, détruire par mesure de police tout cep malade et ceux qui l'entourent; empoisonner le sol qu'ils occupaient.

Comme moyen répressif, dans les pays envahis, employer simultanément les engrais pour fortifier la vigne et les poisons pour tuer le Phylloxera.

Comme précaution d'avenir, ne planter, pour le moment, des vignes nouvelles de races françaises que dans les terrains susceptibles d'être inondés et propres à l'application du procédé de M. Faucon, ou dans des terrains sablonneux naturels ou artificiels dont l'immunité, signalée par les membres du comice de l'Hérault, confirmée par un des délégués de l'Académie, M. Duclaux, est constatée aujourd'hui dans le Midi ; à l'Est, en Camargue, et sur beaucoup d'autres points en remontant le Rhône; à l'Ouest, dans le Bordelais, etc.

Surtout, ne pas désespérer des vignes françaises et rester convaincu que, dès qu'on regardera le Phylloxera comme la seule cause de la maladie et qu'on l'attaquera franchement,

---

(1) L'Académie a proposé au ministre de l'agriculture et du commerce de détruire, par décision ministérielle, les vignes infestées, de brûler les bois, les sarments, les feuilles et les racines des vignes arrachées, et de désinfecter le sol.

systématiquement et partout à la fois, par les moyens culturaux, par les agents chimiques et par les mesures administratives, on en aura raison. P.

REVUE PHARMACEUTIQUE.

Sur un élixir de goudron; par M. Magnes-Lahens, pharmacien à Toulouse. — L'eau de goudron a, depuis quelques années, attiré l'attention des pharmacologistes.

Le Codex de 1866 prescrit, comme on le sait, de préparer ce médicament en mettant en contact, dans une cruche en grès, avec trente fois son poids d'eau pure, du goudron préalablement lavé, de prolonger le contact pendant huit à dix jours, à la température ambiante, et d'agiter souvent le mélange avec une spatule en bois.

On reproche à ce *modus faciendi* de ne pas faciliter suffisamment la division du goudron, d'assujettir l'opérateur à un soin assidu de plusieurs jours, de donner un produit dont la conservation n'est pas de longue durée et qui varie de composition selon qu'on l'obtient en été ou en hiver, et selon que l'agitation a été plus ou moins active.

Parmi les procédés qu'on a essayé de substituer à celui du Codex, les uns sont de simples modifications de ce dernier; les autres constituent au contraire une transformation plus ou moins grande du procédé officiel. Ces procédés peuvent donc être rangés en deux classes; nous allons les étudier successivement.

1re *classe.* — M. Lefort a conseillé d'agiter vivement l'eau à 50° C. et le goudron dans un vase clos, afin de bien diviser le goudron et de multiplier les points de contact avec l'eau; il borne à six heures la durée entière de l'opération.

MM. Adrian et Magnes-Lahens, avant de mettre le goudron en contact avec l'eau, proposent de le diviser au moyen d'un corps insoluble. M. Adrian a choisi pour corps diviseur le coke réduit en petits fragments et M. Magnes-Lahens, qui avait

d'abord conseillé le sable, donne aujourd'hui la préférence au charbon végétal en poudre fine.

L'appareil dont se sert le savant pharmacien de Toulouse se compose : 1° d'un godet en fer-blanc de 0m,10 de diamètre sur 0m,25 de hauteur à fond bombé en dehors et muni à son centre d'une douille courte et large ; 2° d'une passoire en toile métallique ronde et plane entrant dans le godet et maintenue à une très-légère distance de son fond. En posant un morceau de papier Prat-Dumas qu'on enfonce dans le godet de manière qu'il repose sur la passoire, on forme immédiatement un filtre capable de débiter un litre d'eau en huit ou dix minutes. Le godet étant placé sur une bouteille de litre, on jette sur le filtre 15 grammes de goudron pulvérulent lavé et délayé dans un peu d'eau, et l'on verse constamment dans l'appareil de l'eau tiède jusqu'à ce que la bouteille soit remplie.

Les produits que fournissent ces trois procédés, comme celui du Codex, ne contiennent que les principes du goudron solubles dans l'eau.

2e *classe.* — Les procédés de la seconde classe diffèrent de de la première en ce qu'ils fournissent des produits qui renferment le goudron tout entier. Ils donnent des liqueurs si riches en goudron qu'une faible quantité ajoutée à de l'eau transforme instantanément celle-ci en eau de goudron. Certains de ces liquides jouissent d'une grande vogue à cause de l'extrême facilité qu'ils présentent de donner immédiatement le médicament dont on a besoin. Le plus renommé, celui de Guyot, résulte de l'action du carbonate de soude sur le goudron ; dans cette préparation le goudron est dénaturé, et, par suite, les propriétés primitives sont changées. De plus, il existe dans le liquide une forte proportion de carbonate de soude non combiné, qui doit certainement exercer une action sur l'économie, action dont les médecins doivent tenir compte. Le bicarbonate de soude, la soude caustique, l'ammoniaque sont également employés, mais ces substances, comme le carbonate de soude, modifient le goudron.

M. Adrian a conseillé d'émulsionner le goudron à l'aide du jaune d'œuf, et M. Roussin, de la gomme ; mais ces émulsions ayant l'inconvénient de ne pas offrir toute la stabilité désirable,

sont à peu près inusitées. M. Lebœuf emploie la teinture de l'écorce du *Quillaya-Saponaria*, mais ce procédé offre aussi quelques inconvénients.

M. Magnes-Lahens pense qu'il serait avantageux de remplacer toutes les préparations obtenues par les procédés de la seconde classe par celle à laquelle il donne le nom d'élixir de goudron.

Voici la formule de cette préparation :

Alcool à 67° C..........	100 grammes.
Goudron des Landes.......	5 —
Sucre...............	15 —

On broie dans un mortier le sucre et le goudron, on ajoute l'alcool peu à peu, et l'on continue de mélanger jusqu'à ce que tout le sucre soit fondu ; on filtre. La partie la plus résineuse du goudron reste sur le filtre.

M. Magnes-Lahens a constaté que 100 grammes d'élixir contiennent 3 grammes d'extrait hydro-alcoolique de goudron et 5 grammes ou une cuillerée à café 0gr,15. Cette dose est suffisante pour un verre d'eau. On peut en augmenter ou diminuer la quantité selon l'avis du médecin.

L'eau de goudron ainsi obtenue renferme, il est vrai, de l'alcool, mais en si faible proportion qu'il est difficilement perceptible au goût.

L'élixir de goudron se conserve sans altération pendant longtemps, et peut être préparé facilement dans les officines

---

Analyse d'un liquide extrait par ponction de la cavité abdominale dans un cas de grossesse intra-utérine. — Le liquide recueilli pesait environ 2,500 grammes. Il contenait une grande quantité de pus et exhalait une odeur d'une extrême fétidité. L'examen microscopique montra une grande quantité de pus granuleux et quelques lamelles épithéliales.

Séparé par la filtration du pus qu'il renfermait, le liquide avait une couleur jaune rougeâtre due à des matières colorantes de la bile. Il était très-alcalin. A cause de son état avancé de putréfaction, il n'a pas été possible de déterminer nettement la nature des matières albuminoïdes dissoutes.

Voici les résultats donnés par l'analyse :

Eau	922,00
Pus	24,50
Matières albuminoïdes	40,60
Matières grasses	5,30
Sels solubles et autres	7,60
	1000,00

Lors de la gastrotomie, il s'est écoulé par l'ouverture pratiquée 1 kilogramme au moins de liquide présentant les mêmes caractères que celui extrait par la ponction.

Mélange abortif contre les pustules varioliques; par M. Revilliot. — Aux divers agents préconisés jusqu'à présent pour faire avorter les pustules de la face dans la variole, M. le Dr Revilliot préfère le mélange suivant :

Savon	10
Glycérine	4

Triturez et ajoutez :

Onguent napolitain	20

Ce mélange, d'après l'auteur, ne coule pas, n'empêche pas le gonflement et produit le résultat désiré, pourvu qu'il soit appliqué dès le début ou tout au moins avant la transformation des papules en vésicules. (*Journ. des connaiss. méd.*)

Collyre contre la blépharite; par le Dr Sichel.

Borate de soude	1
Eau distillée de laurier-cerise	5
Mucilage de semences de coings	10
Eau distillée	100

Faites dissoudre. On emploie cette solution trois à huit fois chaque jour, soit en instillations, soit en fomentations. On commence par l'étendre de six fois son volume d'eau; puis, peu à peu, on arrive à l'employer pure.

Suppositoires au chloral; par M. le Dr Constantin Paul.

Beurre de cacao.	11 grammes
Cire blanche	7 —
Hydrate de chloral.	6 —

Pour six suppositoires. Ils ne sont pas excitants. On peut les placer dans la cavité vaginale chez les femmes atteintes de cancer à l'utérus. T. G.

SÉANCE DE LA SOCIÉTÉ DE PHARMACIE DE PARIS DU 1er JUILLET 1874.

Présidence de M. Planchon, *Vice-Président*.

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et adopté.

M. Planchon annonce que M. Chatin a été nommé membre de l'Académie des sciences en remplacement de M. Gay, et ajoute que cette nomination est un honneur pour la Société de pharmacie dont M. Chatin est membre honoraire.

La correspondance manuscrite comprend :

1° Une note de M. Stanislas Martin sur les textiles fournis par les résidus de la fabrication du sucre de canne, avec des échantillons de filaments bruts de bagasse et de pâte à papier obtenus avec ce produit.—M. Stan. Martin offre en outre pour la collection de l'École des dents pétrifiées de requin. — La note se termine par cette remarque que, dans la nomenclature des ouvrages dus à notre regretté collègue M. Fée, on a oublié de mentionner son *Voyage en Espagne*, étude de mœurs fort intéressante dans laquelle on retrouve l'esprit gaulois qui était le cachet de son caractère.

2° Une lettre de M. Demétrios Phollides, pharmacien à Bucharest, qui remercie la Société du bon accueil qu'elle a fait à sa note sur les émulsions, et lui adresse quelques observations pratiques sur la préparation des suppositoires composés. — Le procédé qu'il propose consiste à triturer dans un mortier les corps gras avec la substance active, préalablement pulvérisée, et à y ajouter quelques gouttes d'huile d'amandes douces, de manière à obtenir une pâte homogène que l'on divise au

pilulier, et que l'on façonne ensuite à la main en forme de suppositoires.

3° Un travail de M. Carles, de Bordeaux, sur le fer réduit par l'hydrogène et sur l'emploi d'une solution titrée d'iode comme moyen d'apprécier sa pureté. — A l'occasion de ce travail, M. Bussy fait remarquer que le sulfure qui existe dans presque tous les fers réduits du commerce présente encore plus d'inconvénients que l'oxyde de fer dont s'est surtout préoccupé M. Carles. M. Bussy ajoute qu'il employait autrefois, pour doser la quantité de fer métallique contenue dans un fer réduit, une solution d'acide sulfurique qui produisait de l'hydrogène dont on mesurait le volume.

M. Buignet présente de la part de M. Andouard, professeur de chimie à l'École de médecine et de pharmacie de Nantes, un volume intitulé : *Nouveaux éléments de pharmacie.* M. Buignet rappelle que M. Andouard est un élève distingué de l'École de Paris dont il a été deux fois lauréat. L'ouvrage qu'il offre à la Société se recommande à la fois par l'esprit méthodique dans lequel il a été conçu, par la clarté de sa rédaction, par le nombre et l'exactitude des faits qui s'y trouvent consignés. L'essai des médicaments y est traité avec soin et dans les plus grands détails.

M. Adrian dépose sur le bureau de la part de M. Nativelle, une note sur un nouveau procédé de préparation de la *digitaline cristallisée.* (Renvoyée au comité de rédaction du *Journal de pharmacie et de chimie;* voir page 81.)

M. Lefort présente de la part de M. Brétet, pharmacien à Cusset, correspondant de la Société, une note sur le sang-dragon et ses falsifications (1).

M. Baudrimont annonce qu'il déposera dans la prochaine séance pour le prix des thèses quinze exemplaires de la thèse de M. C. Marchand ayant pour titre : *Du lait et de l'allaitement.*

M. Béguin envoie à la Société pour le prix des thèses quinze exemplaires de sa thèse : *Sur les insectes vésicants.*

M. Planchon présente un échantillon d'une laminaire pro-

(1) Nous publierons cette note prochainement.

venant de la Chine qui lui a été remis par M. Duquesnel et qui servirait, d'après le négociant qui l'a reçu, à préparer, ce qui semble douteux, la substance déjà connue dans le commerce sous le nom de colle de Chine et que l'on dit provenir de l'Agar-Agar ou Algue de Java.

La correspondance imprimée comprend :

Un numéro de la Gazette médicale de Bordeaux; — un numéro du Journal de pharmacie qui se publie à Philadelphie; — un numéro de l'Art dentaire; — trois numéros du Journal de pharmacie qui se publie à Vienne; — le Moniteur thérapeutique.

L'ordre du jour appelle l'élection de deux membres correspondants : M. Cotton, pharmacien à Lyon, et M. Albano, pharmacien à Lisbonne, sont élus, le premier, correspondant national, le second, correspondant étranger, à l'unanimité des suffrages.

M. Méhu communique à la Société un travail qu'il a entrepris sur *la densité de la cholestérine* (1).

M. Ferdinand Vigier présente un travail ayant pour titre : *De la préparation du vin de quinquina et du dosage des alcaloïdes qu'il contient* (2)

M. Boudet donne lecture du rapport qu'il a rédigé et qui doit servir de préface au projet de Codex international.

M. Bussy trouve qu'il ne faudrait pas parler des remèdes secrets ni faire disparaître du formulaire international certaines préparations, un peu empiriques peut-être, mais très-employées, et qu'il serait bon de laisser à chaque pays ses habitudes. Il insiste sur l'importance du dosage et du titrage des matières premières qui seront indiqués dans l'ouvrage.

M. Poggiale ne partage pas l'opinion de M. Bussy en ce qui concerne le passage du rapport de M. Boudet sur les remèdes secrets. Il a entendu, au contraire, avec une vive satisfaction cette partie du rapport; il désire que la Société de pharmacie repousse hautement, non-seulement les remèdes secrets, mais aussi les remèdes spéciaux qui ne sont pas inscrits au Codex et qui portent une atteinte si grave aux intérêts et à la considération des pharmaciens. Il demande donc que le travail

(1, 2) Nous publierons ce travail prochainement.

de M. Boudet ne soit pas modifié et que M. Méhu soit chargé de défendre les principes de la Société au Congrès international de Saint-Pétersbourg.

M. Boudet répond à M. Bussy que la commission n'a pas modifié les formules quelquefois peu scientifiques qu'elle a prises dans les Codex des différentes nations. Autant que possible cependant elle a cherché à faire un travail qui fût au niveau des progrès de la science. Quant aux remèdes secrets, il a cru devoir en parler pour faire voir aux pharmaciens étrangers qui s'y montrent très-hostiles que la Société de pharmacie de Paris partage leur manière de voir à cet égard.

M. Hoffmann trouve que la France a le tort de conserver dans son Codex certaines formules anciennes qui pourraient être remplacées par des préparations plus rationnelles.

Aux explications déjà données, M. Mayet ajoute que la commission a choisi et non modifié des formules, que la commission internationale sera libre d'en introduire de nouvelles, car le travail qui sera présenté à Saint-Pétersbourg est, comme l'a déjà dit M. Boudet, essentiellement provisoire. Il dit que les poids employés dans les pharmacopées d'Angleterre et d'Amérique ont créé quelques difficultés pour exprimer les quantités et que la commission, à côté des véritables formules, a cru devoir en proposer d'autres très-légèrement modifiées et plus simples.

M. Méhu rappelle également le caractère provisoire du travail qui n'est qu'un projet dont l'examen sera fait par une commission internationale nommée au Congrès.

Après cette courte discussion sur le rapport de M. Boudet, le Président lui adresse des remercîments.

M. Boudet annonce que la Société de pharmacie de Londres a nommé deux délégués pour la représenter au Congrès de Saint-Pétersbourg.

A quatre heures et demie la Société se forme en comité secret. M. Méhu est désigné comme délégué pour représenter la Société de pharmacie de Paris au Congrès international de Saint-Pétersbourg.

La séance est levée à cinq heures et demie.

REVUE MÉDICALE.

Injections sous-cutanées de sulfate de magnésie. — Propriétés du Carica Papaya.

Il s'est fait depuis quelque temps un certain bruit dans le monde médical au sujet d'un phénomène étrange annoncé par un médecin distingué de Reims, M. le docteur Luton.

M. Luton qui, dans un but de thérapeutique personnelle, avait occasion de pratiquer sur lui-même des injections sous-cutanées de chlorhydrate de morphine, s'aperçut un jour que la solution qu'il avait employée plusieurs fois déjà, était devenue acide. — Afin de modifier cette réaction, il ajouta une petite quantité de magnésie. — L'injection, pratiquée comme à l'ordinaire, amena le soulagement désiré, mais les effets habituels d'une purgation se manifestèrent dans la journée. — Le lendemain même injection avec la même solution, mêmes effets du côté de l'intestin. — Quelque peu intrigué par ce résultat inattendu, le docteur Luton supprima la morphine, ne laissant plus dans la solution qu'une quantité de magnésie égale à celle qu'il avait ajoutée la veille à la solution de morphine. — Il s'injecta sous la peau une solution de 0,10 à 0,20 centigrammes de sulfate de magnésie, et constata encore une fois les effets purgatifs. — Ce résultat avait lieu de surprendre à plusieurs titres :

M. Moreau a en effet démontré que le sulfate de magnésie injecté dans les veines ne produit aucun effet purgatif. Il produirait alors, d'après MM. Jolyet et Cahours, des effets toxiques particuliers, mais nullement purgatifs. D'un autre côté, la physiologie expérimentale et la clinique ont démontré que dans l'administration conseillée si fréquemment de 40 à 50 grammes de sulfate de magnésie, qu'il soit artificiellement incorporé à l'eau ou qu'il s'y trouve naturellement dissous, comme dans un certain nombre d'eaux minérales, l'absorption du sel par l'intestin n'est pas la cause des effets purgatifs.—Si, ainsi que l'a montré

Poiseuille, les phénomènes d'osmose donnent lieu dans ces conditions à l'issue d'une certaine quantité d'eau hors des capillaires, M. Moreau a fait voir que le système nerveux était indispensable à la réalisation des effets purgatifs. — Après avoir sectionné les nerfs d'une portion de l'intestin, on peut remplir cette portion d'une solution de sulfate de magnésie et lier à ses deux extrémités l'anse ainsi préparée sans voir l'hypercrinie survenir. L'opium réalise dans une certaine mesure les conditions de la section nerveuse, et le professeur Gubler a montré qu'il y avait dans le premier cas interception dans le parcours d'une action nerveuse qui, dans les conditions normales, part de la surface muqueuse topiquement irritée par le sel et revient à travers les plexus nerveux sur les glandes dont elle modifie les conditions de circulation, de façon à produire l'hypercrinie. L'opium, en émoussant la sensibilité de la muqueuse, empêche le départ même de la sensation.

Le fait de la production des effets purgatifs après le dépôt dans le tissu cellulaire sous cutané d'une quantité aussi minime de sulfate de magnésie ne pouvait donc s'expliquer que par l'absorption de ce sel, son élimination à la surface de l'intestin, où alors son action irritante produirait par action réflexe la purgation. Comme il s'agit d'une injection de 0,10-0,20 centigrammes, autant vaut dire que le fait serait inexplicable.

Les faits n'ayant cependant pas besoin de la théorie, et tout observateur devant se contenter d'avoir constaté un fait, s'il s'est mis dans des conditions *nécessaires* et *suffisantes* à toute garantie, le docteur Carville pratiqua sur des chiens des injections de sulfate de magnésie à la dose de 10 centigrammes. Il ne se produisit pas de diarrhée. Les chiens furent, il est vrai, sacrifiés peu de temps après l'expérience; mais leur intestin contenait, dit-on, des liquides retenus par le bouchon fécal qui obstrue fréquemment l'extrémité inférieure de l'intestin, et en outre la surface de la muqueuse parut sensiblement injectée.

C'est en définitive sur l'homme qu'il était indiqué d'essayer le nouveau procédé d'administration d'un purgatif. Mais il fallait que le malade ne fût pas prévenu du résultat attendu ou plutôt cherché, l'imagination suffisant dans une certaine mesure

pour aider considérablement la production d'un phénomène de ce genre ; il est bien évident que le sujet en expérience ne devait pas présenter de diarrhée avant l'expérience, pas non plus de constipation, car on aurait eu quelque chance d'expérimenter au moment d'une de ces débâcles au moyen desquelles la diarrhée est le compagnon inséparable de son opposé la constipation : toutes ces conditions furent réalisées par le professeur Gubler, dont nous avons suivi en détail les tentatives à l'hôpital Beaujon. Les élèves du service ignoraient ce dont il s'agissait afin qu'aucune indiscrétion ne vînt aider l'action du médicament : on choisit plusieurs malades atteints de sciatique, ayant chaque jour une garde-robe normale et habitués aux injections de morphine, et on leur injecta 20 centigrammes de sulfate de magnésie. Une femme hystérique fut soumise au même traitement. *Chez aucun malade il ne se manifesta le moindre effet purgatif.* Recommencée plusieurs jours de suite, l'expérience ne donna d'autre résultat que quelques indurations d'ailleurs sans gravité au niveau de l'injection. C'en était assez pour conclure et pour cesser l'expérience, ce qui fut fait.

Il n'y a pas lieu d'ailleurs d'arguer de l'induration à un manque d'absorption et par suite à l'impossibilité ici fortuite ou provoquée de la production de l'hypercrinie intestinale : ces indurations ne se présentent pas toutes les fois, ni chez tous les malades, et dans tous les cas chez tous les malades, le résultat a été négatif.

La vente du sulfate de magnésie ne semble donc pas menacée, et il est démontré une fois de plus combien l'observation est chose difficile, même aux observateurs du plus grand mérite. — Ceci dit d'un médicament bien connu et à l'histoire duquel il y a pour le moment moins à ajouter qu'on avait pu le croire un instant, nous souhaiterons la bienvenue en Europe à une plante qui ne tardera pas sans doute à y faire un certain bruit, si la propriété qu'on lui prête vient a être confirmée ; c'est le *Papya* ou *Papaya* (Carica Papaya). Cette plante, qu'on dit originaire des Moluques et qui se trouve en abondance aux Antilles et surtout aux Indes (dans le Bengale), a déjà attiré l'attention des voyageurs et des chimistes ; mais les expériences récentes

du Dr G. C. Roy (Société médico-chirurgicale de Glasgow) (1) ont donné un caractère scientifique et précis à des propriétés physiologiques qui, à tort ou à raison, n'ont pas jusqu'ici été utilisées par la médecine et la pharmacie. — Le *Papya* est un végétal à croissance rapide; sa tige sans branches est surmontée de feuilles larges, palmées et pétiolées ; ses fruits sont des péponides comestibles, de la taille et du volume du melon, verts à l'extérieur et formés intérieurement d'une pulpe succulente.

Le suc du fruit jouit de propriétés identiques au liquide, qu'on peut faire sourdre de la tige en l'incisant ; il est d'apparence laiteuse et séché au soleil se conserve sous forme d'une matière jaunâtre, dure et fusible, qui, dissoute dans l'eau, donne à la solution les propriétés du suc frais.

Analysé par Vauquelin, ce liquide a paru à l'illustre chimiste contenir une fibrine semblable à la fibrine animale, circonstance bien singulière si l'on songe que les recherches modernes et auxquelles nous faisons allusion semblent établir le pouvoir qu'il aurait de dissoudre la viande et toutes les substances albuminoïdes. — Ces expériences légitimeraient du reste l'usage popularisé au Bengale d'arroser la viande trop dure avec le jus du papya comme nous faisons du citron, et donneraient peut-être l'explication de son emploi dans certain pays comme vermifuge, contre les ascarides lombricoïdes; il les tue par ce qu'il les digère.

Les propriétés dissolvantes du papya sur les substances albuminoïdes avaient été déjà constatées dans l'Inde par le Dr John Davy; mais on avait à titre d'objection, fait remarquer que le climat de l'Inde autant que le suc du papya était la cause de cette apparence. Les récents travaux du Dr Roy prouvent qu'il en est tout autrement.

Après avoir préparé une solution de 3gr.50 de suc desséché dans 30 grammes d'eau, il a mélangé 10 grammes de viande de bœuf à 1 gramme de cette solution, puis a fait bouillir le mélange. Au bout de cinq minutes la viande était devenue demi-fluide, ce qui n'a pas eu lieu en plaçant dans les mêmes conditions la même quantité de la même viande avec 10 grammes d'eau.

---

(1) *Journal de thérapeutique*, n° 12, p. 476.

Dans des verres séparés 10 grammes de bœuf cru, du gluten, et du blanc d'œuf coagulé, furent déposés dans 3 grammes d'eau à laquelle on avait ajouté 2 grammes de la solution de papya. — Le lendemain, la viande était gélatineuse, le blanc d'œuf était en pulpe, le gluten était en partie dissous. — Au bout de deux jours les verres ne contenaient plus que des liquides plus ou moins transparents, qui ne se troublaient ni par la chaleur ni par l'acide nitrique.

Quelle interprétation convient-il de donner à ces faits ? — Nous pensons que de nouvelles expériences sont indispensables avant d'émettre une opinion à cet égard ; quoi qu'il en soit, il y a là des propriétés éminemment curieuses dans l'ordre scientifique et dont la portée pratique n'échappe à personne.

Dr A. Bordier.

TOXICOLOGIE.

Recherche toxicologique du phosphore ; par M. Jules Lefort.

(Suite et fin) (1).

M. Verdeil a analysé le sang d'un certain nombre d'animaux carnivores et d'animaux herbivores, et il a constaté que le sang des premiers était beaucoup plus riche en phosphates que le sang des seconds. Ainsi, tandis que le sang de l'homme lui donnait 9,74 d'acide phosphorique pour 100 parties de cendres, le sang du bœuf en fournissait seulement 3,40 pour le même poids.

Nous avons dosé la proportion d'acide phosphorique que contenait la chair musculaire d'un malade décédé à l'hôpital de la Pitié, et nous en avons trouvé 0,179 pour 100 grammes de matière fraîche. La chair musculaire d'un autre sujet décédé rapidement à la suite d'un accident nous a indiqué 0gr,333 d'acide phosphorique combiné pour 100 grammes de tissus frais, c'est-à-dire presque le double.

(1) *Journal de pharmacie et de chimie*, t. XX, p. 59.

Le foie de ce même individu contenait 0gr,288 d'acide phosphorique également à l'état de phosphates. Enfin, l'estomac d'une femme morte en très-peu de jours d'une pneumonie renfermait 0gr,186 d'acide phosphorique combiné pour le même poids de substance fraîche.

Nous citerons encore comme preuve de l'extrême variation des phosphates dans l'économie animale les expériences de M. Bence Jones, qui a trouvé que, dans 1,000 grammes d'urine, les phosphates terreux atteignaient avant le repas 0,21 à 0,75 ; et après, ceux-ci, 0,97 à 1,91 ; dans la même quantité d'urine, les phosphates alcalins variaient avant les repas de 6,5 à 8,1, et après les repas de 4,72 à 6,67.

Depuis longtemps déjà, M. Couerbe a découvert que le cerveau des idiots et des vieillards était toujours moins riche en phosphore que celui des adultes bien portants. D'autre part, M. Bourgoin a montré que la proportion du phosphore dans le cerveau n'était jamais identique d'un individu à un autre individu, et que même dans la matière blanche et la matière grise du cerveau cette quantité pouvait varier de près d'un tiers.

D'après M. Roucher, 100 grammes de matière provenant des organes suivants d'un sujet mort d'une atrophie du foie renfermaient en acide phosphorique libre ou combiné :

	gr.
Foie	0,517
Poumons	0,205
Reins	0,274

Les mêmes organes d'un autre sujet mort empoisonné par le phosphore avaient encore donné à M. Roucher :

	gr.
Foie	0,493
Poumons	0,274
Reins	0,339

Ainsi, le foie du sujet empoisonné par le phosphore a fourni à l'analyse moins d'acide phosphorique que celui de l'individu décédé d'une atrophie du foie.

Il est vrai que les poumons et les reins du second renfermaient plus d'acide phosphorique que les mêmes organes du

premier de ces sujets; mais qui donc pourrait *affirmer* en justice qu'il y a eu ingestion de phosphore parce que les poumons et les reins d'un individu prétendu empoisonné contenaient en plus 6 à 7 centigrammes d'acide phosphorique pour le même poids de substances d'un autre individu mort dans des conditions normales? Le mode d'analyse que l'on emploierait dans cette circonstance ne pourrait même pas garantir cette différence. D'autre part, on n'ignore pas que l'organisme contient, sous le nom de *protagon*, une matière animale complexe dans laquelle le phosphore est à l'état de corps simple, mais moléculairement uni à l'oxygène, au carbone, à l'azote et à l'hydrogène.

Votre rapporteur a soumis à l'analyse un certain nombre de matières organiques plus spécialement utilisées pour la nourriture de l'homme, et voici les résultats auxquels il est arrivé.

100 parties d'aliment frais contiennent en acide phosphorique :

	gr.
Pain blanc (mie et croûte)........	0,049
Bœuf (filet)................	0,395
Veau (filet)................	0,374
Porc (filet)................	0,430
Carpe (chair musculaire du dos).....	0,345
Brochet (*idem*).............	0,465
Raie (*idem*)...............	0,514
Maquereau (*idem*)...........	0,533
Cervelle de bœuf (substances grise et blanche)...............	0,502
Cervelle de mouton (*idem*).......	0,760

Nous rappellerons encore que M. William Marcet a communiqué des analyses de chair musculaire de bœuf provenant de divers sujets, dans lesquelles la proportion d'acide phosphorique a varié de 0,404 à 0,438 pour 100 grammes de substance fraîche.

Ces exemples suffisent pour montrer combien est variable la proportion des phosphates dans les principaux aliments de l'homme, et combien il est difficile, pour ne pas dire impossible, de se prononcer entre la part qui revient à l'acide phosphorique de ces phosphates normaux, et la part de l'acide

phosphorique formé par le phosphore introduit criminellement.

La chimie toxicologique doit soigneusement enregistrer ces faits, car ils représentent la sauvegarde de la justice; aussi dirons-nous en terminant : *Non, la proportion d'acide phosphorique trouvée dans des matières suspectes soumises à l'analyse chimique n'est pas une preuve convaincante qu'il y a eu empoisonnement par le phosphore.*

2° *Phosphate ammoniaco-magnésien.* — La présence d'une quantité relativement notable de cristaux de phosphate ammoniaco-magnésien dans des matières animales en putréfaction est-elle, à son tour, l'indice d'une ingestion du phosphore pendant la vie?

On a déjà compris que la proportion de ces cristaux était subordonnée à celle des phosphates, soit normaux, soit accidentels; c'est en effet ce qui arrive toujours. Toutes les fois qu'un cadavre inhumé depuis un certain temps est en putréfaction active, la grande quantité de carbonate d'ammoniaque qui se produit, les sels magnésiens de la matière organique, ou même ceux qui sont apportés par les eaux des fosses, et enfin les phosphates normaux donnent naissance par leurs affinités spéciales à du phosphate ammoniaco-magnésien qui cristallise d'autant plus facilement que le milieu dans lequel il se forme est plus ammoniacal. C'est encore à l'abondance de ces cristaux dans des matières suspectes que, dans quelques expertises médico-légales, on a eu recours pour conclure à des empoisonnements par le phosphore.

Votre commission repousse d'une manière absolue cette preuve, parce qu'elle n'est pas le moins du monde convaincante. Il suffit, en effet, de jeter un coup d'œil sur le tableau qui précède pour y voir tout de suite que la quantité des phosphates normaux est plus que suffisante pour produire, au milieu de matières animales en voie de décomposition, du phosphate ammoniaco-magnésien cristallisé très-visible à l'œil nu et encore mieux à la loupe.

Considérons, par exemple, que le tissu musculaire renferme normalement et en moyenne 4 millièmes d'acide phosphorique combiné. Si, par le calcul, on convertit la totalité de cet acide

en phosphate ammoniaco-magnésien, on trouve qu'il a pu se former 13^{gr},80 de ce sel si facile à distinguer par sa grande insolubilité et la régularité de sa cristallisation, et encore nous admettons que les eaux d'infiltration qui baignent très-souvent les fosses des cimetières n'apportent pas avec elles des phosphates qui viendraient augmenter ceux des cadavres.

Quelle est donc encore la part que l'on fera aux phosphates normaux et aux phosphates provenant de l'ingestion du phosphore? Oubliera-t-on de nouveau que le phosphore est un poison d'une grande énergie (1) et qu'il ne peut être administré généralement qu'en quantité relativement minime, parce que ses caractères spéciaux (odeur et phosphorescence) feraient bien vite connaître l'intention criminelle; enfin, que c'est plutôt un poison de contact et d'absorption qu'un poison de localisation, et par conséquent que l'économie ne peut pas l'accumuler longtemps dans la trame de ses tissus? Chacun sait, du reste, que l'absorption et l'élimination du phosphore sont si promptes que les premières urines des individus empoisonnés de cette manière sont lumineuses dans l'obscurité, et cependant la mort ne survient parfois que sept à huit jours après l'ingestion du poison.

Telles sont les considérations qui nous font conclure que *ni la présence, ni la quantité d'acide phosphorique et de cristaux de phosphate ammoniaco-magnésien dans des matières suspectes ne peuvent être considérées comme des preuves d'empoisonnement par le phosphore en nature.*

Assurément, il est fâcheux de penser que l'analyse se trouve souvent désarmée en présence de certains problèmes de la toxicologie, mais n'est-ce pas déjà conjurer un péril que de le signaler avec soin? En attendant que la chimie légale ait davantage approfondi cette importante question, la société doit toujours se trouver plus satisfaite de laisser échapper quelques coupables que de voir condamner un seul innocent.

---

(1) M. Mayet a fait le relevé de dix-huit empoisonnements au moyen des allumettes chimiques; et il a constaté que dans six cas il n'a pas fallu, pour amener la mort, plus de 55 milligrammes de phosphore pouvant produire, au maximum, 125 milligrammes d'acide phosphorique. (*Bulletin de la Société de médecine légale*, t. Ier, 1868, p. 142.)

VARIÉTÉS.

Liquidambar d'Amérique. — Ce baume, fourni par le *Styrax balsamiflua*, Balsamifluées, s'obtient par des incisions pratiquées sur l'écorce; il exsude d'abord sous forme d'un liquide sirupeux jaunâtre, mais après quelque temps, il se fonce en couleur et devient très-sec, et offre alors une cassure dont la nuance varie du brun foncé à celle de larmes blanches. Son odeur est benzoïnée et sa saveur balsamique et chaude. Il se dissout dans l'alcool, le chloroforme et les huiles fixes; sa solution alcoolique rougit faiblement le tournesol.

Son analyse a été faite récemment par M. W. Landon Harrison, qui y a trouvé 0,055 d'acide cinnamique, de la résine (styracine), rendue amorphe par la chaleur, et de l'essence. L'auteur n'a pu y reconnaître la présence d'acide benzoïque.

L'emploi de l'essence de pétrole a permis d'obtenir l'acide cinnamique dans un état de pureté beaucoup plus grand que l'alcool, qui avait été indiqué comme dissolvant par Gmelin et d'autres chimistes, et qui a l'inconvénient de dissoudre en partie la résine et la matière colorante.

Les expériences de M. Harrison l'ont conduit à n'avoir plus de doutes sur l'identité des produits fournis par les espèces du genre *Liquidambar*, recueillies soit en Asie, soit en Amérique. Sans doute, la différence des caractères physiques tient à ce que les procédés d'extraction ne sont pas les mêmes, et nous sommes disposés à partager à ce sujet l'opinion de MM. Harrison et Maisch. (*Amer. Journ. of pharm.*, 4ᵉ série, IV, 161, 1874.)

Falsification de l'opium. — M. Romans a fait connaître dans ces derniers temps à la Société de pharmacie de Londres un nouvel exemple de falsification de l'opium : il consistait en un amas d'argile pesant 2 onces 1/2, qu'on avait trouvé dans un pain d'opium du poids de 28 onces. (*Pharmac. Journ.*, n° 202, p. 899, mai 1874.)

Falsification du Pareira brava. — Dans une balle formée presque exclusivement par des racines de *Chondodendron tomentosum*, R. et Pav., M. John Moss a reconnu la présence d'un autre produit plus léger, plus pâle, moins compacte, et qui était évidemment fourni par une tige ; car le plus grand nombre des échantillons portait une écorce à surface tachetée de blanc par des lichens microscopiques et quelques fragments verts de mousse. L'examen comparatif avec des spécimens types du *Chondodendron tomentosum* a permis de reconnaître que l'on avait affaire à des fragments de tige de cette espèce.

Cette tige est très-douce et écœurante, malgré une très-légère amertume, beaucoup moins marquée que celle de la racine. (*Pharmac. Journ.*, 3e série, n° 203, p. 911, mai 1874.)

Falsification de la bière. — On se préoccupe beaucoup depuis quelque temps en Angleterre de l'emploi probable fait par un certain nombre de brasseurs de la coque du Levant pour augmenter l'amertume de leurs produits; mais on n'a pu encore donner la certitude de cette adultération. Nous lisons dans un journal anglais le résumé d'un article de l'*Hospitals Tidende* qui fait connaître qu'un médecin danois ayant bu ainsi que trois de ses amis, une petite quantité d'*ale* anglaise, fut pris environ un quart d'heure après de douleurs à l'estomac et à la tête, bientôt suivies d'une abondante diarrhée et de vomissements copieux. L'examen du liquide resté dans la bouteille aurait révélé la présence de colchicine, mais il n'est pas donné jusqu'à présent de détails sur le mode suivi pour reconnaître cette substance. (*British medical Journal.*)

Comptes rendus de la 21e session de l'Association pharmaceutique américaine, tenue à Richmond en septembre 1873. — Chaque année l'Association des pharmaciens des États-Unis se réunit en un congrès dans une des villes de l'Amérique du Nord, et publie le compte rendu de ses séances, qui renferme un grand nombre de travaux intéressants sur la pharmacie et sur les sciences chimiques et naturelles.

On trouve en outre dans ce volume, qui n'a pas moins de

710 pages, un résumé excellent des diverses publications faites dans les diverses contrées soit d'Europe soit d'Amérique, sur tous les sujets qui peuvent intéresser notre profession.

Nous émettions l'an dernier, quand nous rendions compte du volume de l'Association pharmaceutique britannique, le regret que nous n'ayons pas en France de publications analogues, et la lecture que nous venons de faire des deux volumes publiés presque simultanément à Londres et à Philadelphie nous est une nouvelle preuve de l'intérêt que présenterait pour tous les pharmaciens français une publication du même genre, donnant à la fois de précieux renseignements professionnels et d'utiles documents scientifiques. J. L. S.

Suicide d'un pharmacien par l'acide prussique. — M. Emsley, coroner du bourg de Leeds, a tenu une enquête le 2 juin, relative au décès de M. Joseph Haigh, pharmacien-droguiste. Il a été trouvé mort le samedi matin dans son magasin. M. Nunneley, médecin, se convainquit que tout secours médical serait inutile. Un flacon d'acide prussique et un flacon contenant de la strychnine ayant été remarqués près de l'endroit où gisait le défunt, on soupçonna qu'il s'était empoisonné. En conséquence, M. Nunneley fit l'examen *post mortem*. D'après l'enquête, il trouva que la cause de la mort était l'absorption d'une forte dose d'acide prussique et que la mort avait dû être presque instantanée.

D'après divers témoignages, le jury, sous la présidence du coroner, a rendu un verdict par lequel il déclare que le défunt s'est suicidé au moyen de l'acide prussique, dans un accès de folie momentanée. P. A. C.

Nouveau cas de mort par le chloroforme. — Il s'agit d'un jeune homme de trente ans, entré à *Bristol royal Infirmary* pour un rétrécissement de l'urèthre. On dut l'anesthésier pour introduire une bougie; on versa dans l'appareil 4 grammes de chloroforme pur; le malade respira paisiblement et il n'y eut que quelques légers mouvements des bras. On ajouta de nouveau 4 grammes de chloroforme; la période d'excitation commença alors, on observa des mouvements clo-

niques violents des bras et des jambes, le malade commença à retenir son haleine, se débattit fortement, et la face devint sombre. On retira le chloroforme, mais l'agitation continua, la face devint livide et prit une couleur bleu foncé. On le flagella fortement avec des serviettes humides, mais on ne put ramener une seule inspiration, la face devint presque noire, l'agitation diminua, puis cessa complétement. On pratiqua inutilement la respiration artificielle et l'électrisation des nerfs diaphragmatiques. (*The Lancet.*)

De la richesse de l'urine en acide carbonique dans la fièvre; par M. le D[r] C. A. Ewald (1). — M. Ewald a eu la pensée d'appliquer à l'urine fébrile de l'homme les méthodes gazométriques qui ont tant contribué, dans ces derniers temps, à élucider la physiologie des liquides de l'organisme, du sang en particulier.

L'auteur, dans ses recherches, s'est servi de la pompe à mercure de M. Pflüger, avec la modification heureuse qu'y a apportée M. Pokrowsky.

La première difficulté consistait à obtenir l'urine par le cathétérisme en évitant le contact de l'air. C'est ce que l'auteur réalisa de la façon suivante. Il fit usage d'un récipient mobile pouvant être détaché de la pompe, sur le tube d'épuisement de laquelle il se fixait à l'aide d'une tubulure munie d'un robinet. Le vide étant préalablement fait dans le récipient et le robinet fermé, on pouvait le transporter à volonté du laboratoire au lit du malade sans avoir à craindre la pénétration de l'air.

A la partie supérieure du récipient se trouve une deuxième tubulure, également munie d'un robinet et qui est reliée au cathéter introduit dans la vessie à l'aide d'un tube en caoutchouc. Ce robinet est ainsi disposé que dans une première position A le cathéter communique directement avec l'extérieur; dans une seconde position B il communique avec le récipient, enfin dans une troisième position C le récipient est hermétiquement fermé.

---

(1) *Arch. de Reichert et Du Bois-Reymond. Revue des sciences médicales.*

Le robinet est d'abord placé dans la position A, jusqu'à ce que l'urine ait balayé tout l'air contenu dans le cathéter et dans le tube de caoutchouc. L'urine qui s'échappe ainsi au dehors est recueillie et sert à mesurer le poids spécifique du liquide, sa réaction, etc. Cela fait, on place le robinet dans la position B et l'urine se précipite dans le vide du récipient en écumant. Quand on a ainsi recueilli une quantité suffisante d'urine (environ 70 à 80 centimètres cubes), on donne au robinet la position C, on enlève le récipient, et tout est terminé au lit du malade.

Le récipient, soigneusement essuyé, est pesé exactement; la différence du poids ainsi obtenu avec le poids du récipient vide donne le poids de l'urine; il suffit de diviser ce dernier par le poids spécifique de cette urine pour avoir le volume exact de la quantité sur laquelle on agit. Le récipient est ensuite mis en communication avec le tube d'épuisement de la pompe et l'on procède comme d'habitude à l'extraction et à la mensuration des gaz de l'urine. Quand, au bout d'un quart d'heure environ, le vide ne provoque plus le départ d'aucune bulle gazeuse, on introduit dans le récipient un peu d'acide phosphorique pour chasser l'acide carbonique fixe (fortement lié, comme disent les Allemands) de l'urine.

Voici les résultats qu'ont donnés plus de 60 analyses pratiquées sur 7 malades atteints de typhus récurrent, de fièvre typhoïde et de pneumonie franche.

D'abord, pour ce qui est de l'oxygène et de l'azote, les urines fébriles, ainsi que les urines normales, n'en contiennent que de très-faibles proportions ($0^{vol},04$ d'oxygène et 0,80 d'azote pour 100 volumes d'urine), ainsi que MM. Planer et Pflüger l'avaient déjà indiqué. Dès que l'urine renferme une plus forte proportion de ces deux gaz, c'est une preuve que de l'air s'est introduit dans le récipient.

En consultant les tableaux annexes au mémoire, on s'assure que pendant la fièvre les urines renferment plus d'acide carbonique que pendant l'apyrexie. Les urines fébriles contiennent en moyenne 16 à 17 volumes p. 100 d'acide carbonique, tandis que l'urine normale, d'après M. Pflüger, n'en contient que

13 p. 100 (1). Quelquefois cependant, quand elle est très-abondante et fortement diluée, l'urine fébrile contient, à volume égal, moins d'acide carbonique que l'urine normale. Mais si dans ces cas on tient compte de la totalité des urines rendues dans les vingt-quatre heures, on voit que la quantité d'acide carbonique ainsi éliminée dépasse la normale.

Deux faits intéressants ressortent du mémoire de M. Ewald : c'est, d'une part, l'augmentation constante de l'élimination de l'acide carbonique par les urines pendant la fièvre ; d'autre part, le parallélisme de la courbe de l'acide carbonique et de l'urée des urines fébriles.

Passage de Vénus sur le soleil. — Dans un long et très-intéressant rapport, M. Dumas, président de la commission chargée d'organiser les expéditions pour l'observation du passage de Vénus sur le soleil, informe l'Académie des sciences que cette commission est arrivée au terme de son travail, que les instruments sont prêts, les observateurs désignés et exercés au maniement des appareils.

Les expéditions arrêtées par la commission sont dirigées sur les points suivants :

1° *Mission de l'île de Campbell :* MM. Bouquet de la Grye, Hatt, Courrejolles et Filhol ;

2° *Mission de l'île Saint-Paul :* MM. Mouchez, Cazin, Turquet, Delisle ;

3° *Misson de Nouméa :* MM. André et Angot ;

4° *Mission de Pékin :* MM. Fleuriais, Blarez et Lapied ;

5° *Mission de Yokohama :* MM. Janssen, Tisserand et Picard ;

6° *Mission de Saïgon :* M. Héraud.

Les expéditions françaises sont dotées d'équatoriaux de 8 pouces pour rendre plus sûre l'observation du contact géométrique des deux astres.

L'Angleterre, la Russie, les États-Unis, l'Allemagne et l'Ita-

(1) Les Allemands, dans leurs mensurations gazométriques, supposent toujours les gaz à 0° et à la pression d'*un mètre* de mercure ; en France, nous les supposons à la pression de 0^m,76 de mercure.

lie préparent, de leur côté, des expéditions nombreuses pourvues de bons instruments et dirigées par des observateurs soigneusement exercés.

L'Association française pour l'avancement des sciences tiendra sa 3e session à Lille, du 20 au 28 août 1874. Outre les séances générales et les séances de section, des excursions scientifiques seront organisées par les soins du comité local de Lille. Le président du comité local est M. Kuhlmann, membre correspondant de l'Académie des sciences. Ce comité, composé de notabilités scientifiques et industrielles de la ville de Lille et du département du Nord, comprend en outre comme membres honoraires, M. le conseiller d'État, préfet du département du Nord, M. le général de division, commandant en chef le 1er corps d'armée, M. le premier président de la Cour d'appel de Douai, M. le maire de la ville de Lille, M. le baron Alphonse de Rothschild, président du conseil d'administration du chemin de fer du Nord

M. Ad. Wurtz, membre de l'Institut, est président de l'Association pour l'année 1874.

Pour tous les renseignements, s'adresser au secrétariat de l'Association, 76, rue de Rennes.

L'Assemblée nationale a accordé à M. Pasteur une pension annuelle de 12,000 francs à titre de récompense nationale.

Par arrêté ministériel, il est ouvert un concours pour cinq places d'agrégés stagiaires dans la section des sciences physiques à répartir entre les trois Facultés de médecine.

Ce concours s'ouvrira à Paris le 14 novembre 1875.

Un concours pour un emploi de suppléant à l'École préparatoire de médecine et de pharmacie de Clermont (sciences physiques et naturelles) s'ouvrira à Clermont le lundi 30 novembre 1874.

M. de Candolle est nommé associé étranger de l'Académie des sciences en remplacement de M. Agassiz.

M. Chatin est élu membre de l'Académie des sciences dans la section de botanique.

M. Baudrimont, professeur de chimie à la Faculté des sciences de Bordeaux, est nommé membre correspondant national de l'Académie de médecine dans la section de physique, chimie et pharmacie.

M. Georges Masson, notre éditeur, est nommé chevalier de la Légion d'honneur.

Le ministre de l'agriculture et du commerce vient de décerner la médaille d'argent à M. Astaix, pharmacien, secrétaire du conseil d'hygiène de la Haute-Vienne; la médaille de bronze à M. Gossard, pharmacien (Pas-de-Calais), et un rappel de médaille d'argent à M. Martin-Barbet (Gironde), qui se sont particulièrement distingués par leurs travaux d'hygiène.

M. Fayk G. Della Sudda est nommé membre du conseil du ministère de la guerre (section sanitaire) et inspecteur général du corps pharmaceutique de l'Empire ottoman; il a été élevé à cette occasion au grade de général de brigade, avec le titre de Pacha.

M. Delcusse est nommé pharmacien-major de première classe.

Plusieurs herboristes ont été condamnés tout récemment à 500 francs d'amende et aux frais pour vente de médicaments.

M. Bobeuf a été condamné à 25 francs d'amende pour avoir *annoncé* le phénol, qu'il présente dans ses prospectus, comme un remède secret.

La Cour d'appel de Paris a condamné le nommé Popelin à 500 francs d'amende et 25 francs de dommages-intérêts pour avoir vendu de l'huile de foie de morue.

BIBLIOGRAPHIE.

Traité de pharmacie de Soubeiran; *publié par M. Regnauld, professeur à la Faculté de médecine.* Tome II°, 1er fascicule, p. 1 à 448.

Ce fascicule comprend :

1° La suite des médicaments fournis par les végétaux, tels que les alcaloïdes, les quinquinas, l'opium, la noix vomique, le curare, la fève de Calabar, la belladone et les solanées, le café, l'ipécacuanha, etc., et leurs préparations pharmaceutiques;

2° Les médicaments d'origine animale, comme la chair musculaire, la gélatine, les œufs, le lait, les cantharides, le garou, etc.;

3° Les médicaments chimiques, les acides, les alcalis caustiques, les sels alcalins, les savons, la glycérine, etc.

Notre savant collaborateur, M. Regnauld, a conservé, comme nous l'avons fait remarquer dans une précédente note, le cadre et les divisions fondamentales de cet excellent traité.

Du lait et de l'allaitement; par Charles MARCHAND, pharmacien de 1re classe, etc. Paris, 1874, in-8° de 111 pages, chez J. B. Baillière et fils. 2 fr. 50.

REVUE DES TRAVAUX DE PHARMACIE
PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

Sur l'essence d'aneth et le carvol; par M. NIETZKI (1).— Des expériences nombreuses ont conduit M. Nietzki à considérer cette essence comme formée de :

(1) *Archiv. der Pharm.*, avril 1874, p. 317.

10 p. 100 d'un carbure d'hydrogène $C^{20}H^{16}$ bouillant à 155°—160°.
60 — — — 170°—175°.
30 — de carvol bouillant de 225° à 230°.

Le carvol, découvert par M. Woelkel, étudié par MM. Schweizer et Varrentrapp, donne une combinaison cristallisée quand on le met au contact d'un volume égal d'une solution alcoolique saturée de sulfhydrate d'ammoniaque. Pour purifier ces cristaux, il suffit de les soumettre à la presse et de les laver avec un peu d'alcool. Ce produit sulfuré, desséché à 100°, présente la composition centésimale suivante :

	Carbone.	Hydrogène.	Oxygène.	Soufre.
Expérience.....	71,69	9,15	—	9,82
Théorie.......	71,85	8,98	9,59	9,58

Le carvol distillé sur une solution de potasse caustique donne un produit pur, bouillant à 228-229°, qui contient 79,71 de carbone et 9,50 d'hydrogène; la théorie indique 80,0 de carbone et 9,33 d'hydrogène.

Le carvol de l'essence d'aneth a été comparé au carvol de l'essence de cumin; il a donné les mêmes résultats. La combinaison sulfhydrique $(C^{20}H^{14}O^{2})^{2}H^{2}S^{2}$ fond vers 215-220°.

Dosage de l'iode par précipitation; par M. F. Mohr (1). — Le plus parfait agent de précipitation de l'iode est le protochlorure de cuivre dissous dans l'ammoniaque. Pour obtenir cette dissolution, l'auteur conseille de prendre l'oxydule de cuivre ou oxyde rouge bien lavé à l'eau, obtenu par la réduction du sucre, de le traiter par l'acide chlorhydrique pour le transformer en protochlorure de cuivre, que l'on dissout alors dans une solution de chlorhydrate d'ammoniaque. Il faut une grande quantité de chlorhydrate d'ammoniaque pour que l'eau ne trouble plus la dissolution.

En prenant 200^{cc} d'une solution limpide de protochlorure de cuivre et de chlorhydrate d'ammoniaque, si l'on y verse une goutte d'une solution contenant 1 p. 100 d'iode à l'état d'iodure de potassium (13^{gr},08 d'iodure par litre), il se produit tout

(1) *Zeitschrift d. allg. Oesterr. Apotheker-Vereines,* 1er avril 1874, p. 185. Ce procédé de dosage a la plus grande ressemblance avec celui que M. Personne a décrit *Journ. de pharm. et de chim.*, 3e série, t. IX, p. 355.

aussitôt un précipité très-apparent. 32 gouttes de la pipette $= 1^{cc}$, d'où 1 goutte $= \frac{0^{gr},01}{32} = 0^{gr},0003$ d'iode. Ce chiffre rapporté à 200^{cc} de la solution indique que 3/2000000 d'iode peuvent être mis en évidence. Les sels de palladium et de thallium n'ont pas une sensibilité aussi grande; les sels de palladium n'accusent plus l'iode quand la solution de protochlorure de cuivre donne encore un trouble.

$0^{gr},5$ d'iodure de potassium pur donne $0^{gr},576$ de protoïodure de cuivre $Cu^2I = 196,36$ contenant 127 d'iode, d'où le poids de l'iodure cuivreux $\times 0,667 =$ le poids de l'iode précipité; ce précipité contient donc à très-peu près 2/3 d'iode et 1/3 de cuivre. Quand la solution de protochlorure de cuivre a été versée, il faut laisser le protoïodure de cuivre se déposer pendant un certain temps, et essayer la liqueur qui le surnage, puis recueillir le précipité sur un filtre de papier dont le poids est déterminé à l'avance, ou sur un filtre double, dont l'externe a exactement le poids du filtre interne.

Le protobromure de cuivre se dissout dans le sel ammoniac; aussi la solution précédente peut-elle servir à doser l'iode dans un mélange de chlorures et de bromures métalliques.

Cette méthode n'est point applicable au dosage du cuivre, parce que l'iodure cuivreux n'étant plus précipité en présence d'une solution de cuivre, il se dépose dans un état qui le rend extrêmement difficile à isoler par filtration. Le liquide passe trouble pendant plus d'un jour sans que l'addition de l'alun ou du sulfate de quinine rende la séparation de l'iodure cuivreux plus nette.

Sur un tissu phéniqué; par M. Ed. Lund (1). — Le mélange qui sert à imprégner ce tissu renferme :

	gr.
Acide phénique cristallisé	56,6
Huile de ricin	56,6
Résine de pin purifiée	497,6
Alcool méthylique	1244,0

(1) *Americ. Journ. of Pharm.*, février 1874, d'après *Pharmaceutical Journal.*

On fond d'abord la résine, on l'enlève du feu, on y verse un tiers de l'alcool méthylique et l'on rend le mélange bien homogène; cela fait, on dissout l'huile de ricin dans le second tiers de l'alcool méthylique, on mélange les deux solutions; enfin on ajoute le reste de l'alcool méthylique. On passe le tout dans un tissu de mousseline pour en séparer, s'il y a lieu, les corps étrangers. L'auteur recommande d'étendre cette préparation sur un calicot mince, à bon marché, ou plutôt sur le calicot-mousseline désigné commercialement sous le nom de *mulls*, qui ne coûte que 4 shillings (5 francs) par 20 yards (18 mètres). On divise ce tissu en bandes de 9 pouces de largeur ($0^m,23$) et de $5^m,1/2$ de longueur. Le tissu ne doit pas avoir été soumis au blanchissage, il doit être exempt de tout empesage. L'application de la matière emplastique est faite au moyen d'un appareil spécial; après quoi, les bandes sont exposées à l'air, où elles perdent peu à peu l'alcool méthylique employé à la solution de la résine. Ce tissu phéniqué sert au pansement des plaies putrides.

Analyse d'une fulgurite; par M. C. Scholz (1). — On considère assez généralement les fulgurites comme le résultat de la fusion de la silice par la foudre. L'analyse d'une fulgurite récente de la province de Posen montre qu'elle était le simple produit de la fusion des éléments bruts du sol. La marne, dans laquelle on a découvert cette fulgurite, a donné à l'analyse :

	gr.
Sable quarzeux	28,25
Alumine	26,85
Carbonates terreux (chaux, strontiane)	43,35
Carbonate de magnésie	0,13
Eau	1,12
	99,70

Cette fulgurite avait 2 1/2 pouces de longueur, et 1/2 pouce environ de diamètre. Elle n'offrait qu'une petite cavité vers le milieu de sa longueur; aussi les noms de *tube de foudre*, *tube*

(1) *Archiv der Pharm.*, déc. 1873. Consultez sur ce sujet : *De la foudre, de ses formes, de ses effets*, etc., par F. Sestier et C. Méhu, t. I, p. 463. Paris, 1866.

fulminaire (Blitzrohr) ne lui convient-il guère. L'analyse lui a fait reconnaître la composition suivante :

	gr.
Eau.	2,49
Matière empyreumatique.	0,01
Silice.	0,83
Alumine ferrugineuse.	0,09
Carbonate de magnésie (MgO,CO^2). . . .	0,38
Carbonate de chaux (CaO,CO^2).	84,79
Carbonate de strontiane (SrO,CO^2). . . .	11,41
	100,00

Sur le sucre et les huiles des amandes de quelques rosacées; par M. Ed. Lehmann.—Dans un appendice à son travail sur l'amygdaline, M. Lehmann signale la présence constante du sucre cristallisé dans les amandes qui contiennent de l'amygdaline cristallisée; il n'a obtenu que du sucre amorphe de l'écorce de bourdaine et des feuilles de laurier-cerise.

Les amandes amères renferment une proportion notable d'un sucre qui jouit de toutes les propriétés du sucre de canne. M. Scheitz (1) n'a trouvé que de la glycose dans les amandes douces.

En épuisant les amandes par l'essence de pétrole, M. Lehmann a obtenu les rendements d'huile grasse que voici :

Cerises.	26,6 p. 100
Prunes.	28,4 —
Pêches.	35,7 —
Pommes.	22,0 —

Recherche du cyanogène dans le brome; par M. Phipson (2). — On prend un poids égal de brome et de limaille de fer; on verse sur cette limaille quatre à cinq fois son poids d'eau, on ajoute le brome graduellement en agitant sans cesse, on filtre pendant que le liquide est encore chaud et l'on conserve la liqueur dans un flacon imparfaitement fermé. Au bout de quelques heures, il se fait un dépôt de bleu de Prusse qui est complet après deux jours de repos. Le brome du commerce contient assez fréquemment 0,5 à 1 p. 100 de son poids de

(1) *Archiv der Pharm.*, nov. 1872, p. 422.
(2) *The Pharmacist*, mars 1874.

cyanogène. Cette réaction est si sensible qu'elle permet, avec du brome rigoureusement pur, de déceler la présence du cyanogène dans l'acier.

Cosmoline; par M. MILLER (1). — On vend en Amérique une substance nouvellement introduite dans la matière médicale sous le nom de cosmoline, et qui n'est autre chose que de la paraffine impure extraite du pétrole brut et retenant encore une petite quantité d'huile lourde. Après avoir retiré du pétrole, par la distillation, la gazoline, la benzine, les huiles d'éclairage, on fait passer dans le résidu un puissant courant de vapeur d'eau surchauffée pour chasser les dernières traces de carbures d'hydrogène odorants. Après quoi, on décolore et désinfecte le résidu avec du charbon animal. Le véritable mode de préparation de la cosmoline n'est pas exactement connu. Trois parties d'huile lourde et une partie de paraffine pure fondues ensemble donnent un produit qui fond, comme la cosmoline, vers 95° Fahr. (35° C.), et n'en diffère guère que par sa plus grande pureté.

Sur le stéaroptène de l'huile essentielle de muscade et la myristicine; par M. FLUCKIGER (2). — Il est écrit depuis longtemps dans les traités de pharmacie que l'huile essentielle de muscade dépose un stéaroptène soluble dans l'eau bouillante et pouvant y prendre la forme cristalline. M. Flückiger a obtenu ce produit des muscades du *Myristica fragrans* Houtt., et du *M. fatua* Houtt., (*M. tomentosa*, Thunbg); il l'a fait cristalliser dans l'alcool en houppes très-délicates, et, bien que ces cristallisations eussent été répétées un grand nombre de fois, ces cristaux conservaient l'odeur de la muscade. Ils fondent à 54°, et ne se dissolvent pas dans l'eau.

D'autre part, quatre analyses élémentaires de la myristicine, faites par le docteur Buri dans le laboratoire de M. Flückiger, ont donné en moyenne :

Carbone, 75,4 — Hydrogène, 12,28

C. MÉHU.

---

(1) *American Journal of Pharmacy*, 1873, p. 534.
(2) *Neues Repert. f. Pharm.*, 1874, p. 117.

REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE
PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

Sur l'essence de rue; par M. SCHALFEEF. — Il y a quelques années (1) MM. Gorup-Besanez et Grimm, puis M. Giesecke, ayant repris l'étude de l'essence de *Ruta graveolens*, ont été conduits à considérer le principe qui constitue la majeure partie de cette essence, non pas comme étant de l'aldéhyde caprique $C^{20}H^{20}O^2$, ainsi que l'avaient dit Gerhardt et M. Cahours, mais comme de l'acétone méthylcaprique, conformément à l'opinion soutenue par MM. Hallwachs et Harbrodt. D'ailleurs, en distillant un mélange d'acétate et de caprate de chaux, MM. Gorup-Besanez et Grimm avaient reproduit synthétiquement le composé en question et levé tous les doutes. Les nouvelles expériences de M. Schalfeeff confirment ces résultats, mais l'auteur a vu de plus que par oxydation cette acétone fournit les acides acétique et pélargonique : ce dernier a été caractérisé par la production et les propriétés de son éther qui, chauffé en vase clos avec de l'ammoniaque, fournit l'amide pélargonique cristallisant par le refroidissement.

Sur l'hélénine et le camphre d'aunée; par M. J. KALLEN (2). — Gerhardt a extrait de la racine d'aunée une substance cristallisée, fusible à 72°, qu'il a décrite sous le nom d'hélénine. M. Kallen, en soumettant cette matière à la distillation dans un courant de vapeur d'eau, ou simplement en la sublimant dans de l'air tiède, a vu que le point de fusion du résidu va en s'élevant, tandis que la portion distillée ou sublimée fond à 64°. En faisant cristalliser l'hélénine dans l'alcool, on la sépare de même en deux principes différents : la portion la moins fusible (110°) constituerait, d'après l'auteur, le principe amer de l'aunée, la véritable hélénine; les parties les

(1) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. VI, p. 428 (1870). *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. III, p. 520.

(2) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VI, p. 1506.

plus fusibles et en même temps les plus solubles dans l'alcool seraient le camphre d'aunée.

L'hélénine ainsi purifiée est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool d'où elle cristallise en longues aiguilles, neutre aux réactifs; elle présente une composition représentée par la formule $C^{12}H^{8}O^{2}$. L'auteur n'a pu la transformer qu'en des composés résineux.

Le camphre d'aunée a une odeur de menthe et une saveur brûlante; il cristallise en fines aiguilles fusibles à 64°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et l'éther. Il serait isomérique avec le camphre des Laurinées. Distillé avec du perchlorure de phosphore, il donne comme ce dernier du cymène. L'*hélénine* obtenue par Gerhardt avec le même corps, mais auquel ce chimiste prêtait une composition différente, présente d'ailleurs des propriétés qui le rapprochent du cymène.

Sur l'essence d'arnica; par M. O. SIEGEL (1). — Walz a étudié en 1861 l'essence d'*Arnica montana* et l'a trouvée formée pour la plus grande partie par un éther, l'éther hexylcaproïque. Le travail que vient de faire M. Siegel sur le même sujet contredit ce résultat.

Tout d'abord l'eau distillée qui accompagne l'essence et qui doit renfermer les produits de saponification de l'éther constituant cette essence, ne contient ni acide caproïque ni acide caprylique; l'auteur y a trouvé surtout de l'acide isobutyrique qu'il a caractérisé au moyen de son sel de chaux formant des cristaux déterminables à cinq molécules d'eau, et en même temps des acides formique et angélique.

L'essence elle-même a une densité très-voisine de celle de l'eau à la température ordinaire (1,0087 à 0°, 0,9975 à 16°). Elle bout entre 214° et 263°, la plus grande portion passant entre 240° et 245°. Le liquide semble altéré par la distillation et est devenu acide. Traité par la potasse alcoolique, le produit additionné d'eau laisse se séparer un liquide insoluble. La liqueur aqueuse alcaline contient un composé présentant la composition du phlorol $C^{16}H^{10}O^{2}$ et bouillant à 224°; ce

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXX, p. 345.

corps est transformable par l'éther bromhydrique chauffé à 120°, en éthylphlorol bouillant à 215°.

Quant à la liqueur insoluble qui surnage, elle bout de 224° à 246° et fournit, quand on l'oxyde par le bichromate de potasse et l'acide sulfurique de la thymoquinone fusible à 45°. De plus, sous l'influence de l'acide iodhydrique à 120°, elle donne de l'éther méthyliodhydrique et de l'hydrothymoquinone.

D'après l'auteur, l'essence d'arnica serait donc composée par un mélange d'isobutyrate de phloryle avec les éthers méthyliques d'un phlorol et la thymohydroquinone.

Extraction de l'acide borique de la boronatrocalcite; par M. Gutzkow (1). — Aux États-Unis, dans l'État de Névada si riche en mines de toutes sortes, se trouvent des lacs dont les eaux chargées de borates sont exploitées aujourd'hui activement pour obtenir l'acide borique. On y rencontre aussi un minéral que l'on désigne sous le nom de boronatrocalcite et qui n'est autre chose qu'un borate de soude et de chaux renfermant sur 100 parties 42 d'acide borique, 8 de soude, 13 de chaux et 37 d'eau. On traite ce minéral de la manière suivante : on l'additionne d'acide sulfurique et d'eau, puis on chauffe dans des vases en plomb jusqu'à production d'une bouillie épaisse qui, retirée de la chaudière et refroidie, se solidifie. On place alors le produit dans des cylindres en fonte chauffés extérieurement à la température rouge et à l'intérieur desquels on dirige un courant de vapeur d'eau. Dans ces conditions l'acide borique mis en liberté par l'acide sulfurique se trouve entraîné par la vapeur et va se condenser dans des caisses de plomb refroidies. En même temps l'acide sulfurique en excès se volatilise avec lui, mais on le décompose en plaçant à l'extrémité du cylindre par laquelle s'échappent les vapeurs une couche épaisse de coke qui transforme l'acide sulfurique en acide sulfureux, lequel s'échappe pour la plus grande partie à l'état gazeux.

L'acide borique et les borates du Névada semblent devoir entrer pour une quantité considérable dans la consommation.

---

(1) *Chemisches Centralblatt*, t. V, p. 66.

Préparation de l'acétylène; par M. P. DE WILDE (1). — En 1866, M. de Wilde a annoncé que le chlorure d'éthylène soumis en vapeur à la température rouge se décompose en donnant de l'acide chlorhydrique et de l'acétylène

$$C^4H^4Cl^2 = C^4H^2 + 2HCl.$$

Toutefois cette réaction est accompagnée de beaucoup d'autres qui diminuent considérablement le rendement. On obtient un meilleur résultat en faisant intervenir les alcalis : si l'on dirige des vapeurs de chlorure d'éthylène dans un tube rouge plein de chaux ou de chaux sodée, il se forme des chlorures, de l'eau et de l'acétylène

$$C^4H^4Cl^2 + 2CaO = C^4H^2 + 2CaCl + H^2O^2.$$

On peut montrer facilement cette réaction dans un cours en plaçant au fond d'un tube à analyses organiques une ampoule pleine de chlorure d'éthylène, puis en remplissant le tube de chaux sodée. Après avoir chauffé au rouge la partie antérieure du tube, on volatilise le liquide et l'on dirige les gaz produits dans un flacon contenant du protochlorure de cuivre ammoniacal; il se forme un abondant précipité d'acétylure cuivreux.

Sur les alcalis des quinquinas; par M. W. ZORN (2). — L'auteur a répété sur la cinchonine la réaction qui a donné à MM. Matthiessen et Wright de si intéressants résultats pour les alcalis de l'opium.

Si l'on chauffe à 150° en vase clos de la cinchonine avec de l'acide chlorhydrique saturé à 0°, il n'y a séparation d'aucun éther chlorhydrique et la cinchonine se trouve transformée en un dérivé chloré alcalin : en ajoutant de l'eau au contenu des tubes, le chlorhydrate de la nouvelle base se précipite tandis que le chlorhydrate de la cinchonine non altérée reste en solution. Le produit ainsi obtenu cristallise dans l'eau en prismes hexagonaux ayant pour composition $C^{40}H^{23}Az^2Cl.2HCl + H^2O^2$. Il peut fournir la base libre $C^{40}H^{23}Az^2Cl + H^2O^2$ qui dériverait de la cinchonine par perte d'oxygène et substitution du chlore

(1) *Bulletin de l'Académie de Belgique*, t. XXXVIII.
(2) *Journal für praktische Chemie*, t. VIII, p. 279.

à un équivalent d'hydrogène. L'auteur nomme cette base chlorocinchonide. Elle ne se produit pas sous l'influence de l'acide chlorhydrique moins concentré.

Dans les mêmes conditions, la cinchonidine donne un alcali chloré isomérique avec le précédent.

De même la quinine forme un chlorhydrate $C^{40}H^{23}Az^{2}O^{2}Cl.HCl + H^{2}O^{2}$ très-bien cristallisé, soluble dans l'eau et dans l'alcool absolu, altérable lorsqu'on le chauffe à l'air à 100°.

La quinidine donne également une base chlorée $C^{40}H^{23}Az^{2}O^{2}Cl$, isomérique avec la précédente.

L'auteur n'a étudié avec détails que la chlorocinchonide. Ce corps, chauffé à 170° avec de l'eau, se détruit en donnant de la quinoléine. La potasse et le cyanure de potassium, en liqueurs alcooliques, sont sans action sur lui. L'ammoniaque alcoolique l'attaque à 150° en donnant des produits résineux et une matière cristalline obtenue en trop petite quantité pour être déterminée. Sous l'influence de l'hydrogène naissant, la chlorocinchonide paraît modifiée, mais d'après l'auteur le corps obtenu ne serait qu'un isomère, accompagné, à la vérité, d'un autre composé probablement plus hydrogéné.

— L'acétate de cinchonine dissous et additionné d'acide acétique en excès est attaqué par l'amalgame de sodium. Après refroidissement, il se dépose, quand l'action a été suffisamment prolongée, une matière oléagineuse constituant le mélange des acétates de deux bases nouvelles. Ce produit, dissous dans l'eau et traité par l'ammoniaque, donne un précipité blanc partiellement soluble dans l'éther. La portion insoluble dans ce véhicule est dissoute par l'alcool bouillant qui la laisse déposer en lamelles cristallines. Celles-ci, purifiées par plusieurs cristallisations, constituent l'*hydrocinchonine*, c'est-à-dire la cinchonine sur laquelle 2 équivalents d'hydrogène ont été fixés.

$$C^{40}H^{24}Az^{2}O^{2} + H^{2} = C^{40}H^{26}Az^{2}O^{2}.$$

L'hydrocinchonine donne un sulfate cristallisé en aiguilles feutrées ne contenant pas d'eau de cristallisation et représenté par la formule $(C^{40}H^{24}Az^{2}O^{2})^{2}S^{2}H^{2}O^{8}$. Ce nouvel alcali, traité par l'éther bromhydrique, s'y combine pour donner un dérivé résultant de l'union à deux molécules d'éther $C^{40}H^{26}Az^{2}O^{2} + 2C^{4}H^{5}Br$.

Préparation rapide du glycol; par M. E. Demol (1). — Le procédé le plus ordinairement employé pour préparer le glycol est celui de M. Atkinson : il consiste à chauffer en solution alcoolique une molécule de bromure d'éthylène avec deux molécules d'acétate de potasse. On obtient ainsi, non pas du diacétate de glycol, mais du monoacétate, l'alcool employé comme dissolvant enlevant à la réaction une portion de l'acide acétique pour s'éthérifier. Le monoacétate de glycol saponifié par la baryte fournit du glycol.

D'après l'auteur, on arrive à un bien meilleur résultat en faisant réagir des molécules égales de bromure et d'acétate.

On introduit dans un ballon muni d'un réfrigérant disposé de manière à faire refluer dans l'appareil les vapeurs condensées, une molécule de bromure d'éthylène (195 gr.), une molécule d'acétate de potasse sec (102 gr.) et 200 grammes d'alcool à 80/100. On chauffe au bain-marie pendant seize ou dix-huit heures et on laisse ensuite refroidir. On sépare par filtration le bromure de potassium formé, puis on distille le liquide, d'abord au bain-marie pour chasser l'alcool, et ensuite au bain d'huile. On obtient ainsi 87 grammes de bromure d'éthylène non attaqué, et à une température plus élevée, 23 grammes de glycol pur.

En résumé, on recueille ainsi rapidement en glycol près de 12 p. 100 du bromure d'éthylène employé, le procédé de M. Atkinson modifié par M. Wurtz ne donnant que 13 p. 100 par des traitements beaucoup plus longs et pénibles ; de plus, dans la nouvelle méthode, on recueille de nouveau 44 p. 100 du bromure d'éthylène employé, soit près de la moitié (2).

Les essais faits pour déterminer le rôle joué dans ces circonstances par le bromure d'éthylène en excès n'ont pas conduit à des résultats bien nets. E. Jungfleisch.

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VII, p. 641.

(2) En répétant l'expérience de M. Demol sur une plus grande quantité de produit, on a obtenu un rendement un peu plus considérable encore que celui indiqué ci-dessus. E. J.

Le Gérant : Georges MASSON.

2474 Paris. — Imprimerie Arnous de Rivière, rue Racine, 26.

Recherches chimiques sur le cerveau;
par M. GOBLEY.

(Suite et fin) (1).

Cérébrine (matière grasse blanche du cerveau, cérébrote, acide cérébrique, cérébrine). — Cette substance est identique à celle que j'ai rencontrée dans le jaune d'œuf et que j'ai désignée sous le même nom. La cérébrine peut être obtenue sous la forme de petits grains blancs et cristallins, mais le plus souvent elle se présente sous celle de petites plaques ressemblant, pour l'aspect et la consistance, à la cire blanche purifiée. Soumise à l'action de la chaleur, lorsqu'elle est privée de toute humidité, elle entre en fusion entre 155° et 160°. Au-dessus de cette température, elle ne tarde pas à prendre une teinte brunâtre et à se décomposer. Chauffée dans un tube de verre, elle fournit des produits ammoniacaux, et laisse un charbon qui n'est pas acide. L'eau froide est sans action sur elle; dans l'eau bouillante, elle se gonfle et forme un empois comparable à celui de l'amidon. Elle ne se dissout dans l'alcool que lorsqu'il est bouillant, et elle s'en sépare presqu'en totalité par le refroidissement du liquide sous la forme de petits grains cristallins et en occupant un volume considérable. Ces grains s'agglomèrent en séchant et forment ces petites plaques dont nous avons parlé plus haut. L'éther n'a pas d'action bien sensible sur elle.

Pour obtenir la cérébrine, on enlève au cerveau toute la matière grasse qu'elle renferme au moyen de l'alcool à 90° C. bouillant. Le produit est alors traité par l'éther qui dissout la cholestérine et la lécithine. On purifie ensuite la cérébrine par plusieurs dissolutions dans l'alcool en y ajoutant dans les derniers traitements une petite quantité d'acide sulfurique ou d'acide chlorhydrique. On termine enfin par des dissolutions dans l'alcool absolu bouillant.

La cérébrine, ainsi préparée, peut encore contenir du phos-

(1) *Journal de pharmacie et de chimie*, t. XX, p. 98.

phore provenant de traces de lécithine ou de phosphate de chaux. J'ai dit, dans mon précédent mémoire, que je l'avais obtenue exempte de ce corps simple en laissant longtemps en contact de la matière grasse du cerveau avec de l'ammoniaque liquide. M. Bourgoin l'a préparée dans cet état par un moyen beaucoup plus simple qu'il a indiqué dans ses recherches sur le cerveau (1). Pour ma part, je n'ai jamais pu obtenir la cérébrine exempte de phosphore par les dissolvants seuls, car j'ai toujours trouvé cette substance intimement unie avec la lécithine, et surtout avec le phosphate de chaux. Mes expériences semblent même avoir été confirmées par celles de M. O. Liebreich qui, lorsqu'il a découvert le protagon, n'a pu obtenir qu'un mélange de cérébrine et de lécithine, malgré tous les soins qu'il a mis à purifier le corps qu'il avait obtenu (2).

Quoi qu'il en soit, il semble aujourd'hui acquis à la science que la cérébrine ne renferme pas de phosphore au nombre de ses principes constituants, et qu'elle peut être représentée, pour sa composition, par les nombres suivants :

$$C = 66{,}85 ; \; H = 10{,}82 ; \; Az = 2{,}29 ; \; O = 20{,}04.$$

La lécithine et la cérébrine retiennent, comme je l'ai dit, avec une grande opiniâtreté, les phosphates de chaux et de magnésie. Ces substances se rapprochent, sous ce rapport, des matières albuminoïdes, et tout me porte à croire qu'elles concourent comme ces dernières à mettre ces sels en circulation dans les animaux ; en les dissolvant, pour ainsi dire, elles en dissimulent les propriétés particulières. Je me suis même demandé si le phosphore, dont on a signalé la présence dans les substances albuminoïdes, n'aurait pas pour origine les phosphates de chaux et de magnésie avec lesquels elles paraissent toutes être combinées d'une manière si intime.

La proportion de cérébrine dans le cerveau m'a paru être d'environ 3 p. 100. Elle existe en plus grande quantité dans la substance blanche que dans la substance grise.

Lécithine (matière grasse rougeâtre du cerveau, acide oléo-

---

(1) *Journal de pharmacie et de chimie*, t. III, p. 420, 1866, et t. XX, p. 26, 1874.

(2) *Journal de pharmacie et de chimie*, t. XIX, p. 346, 1874.

phosphorique). — La substance grasse phosphorée du cerveau est comme la cérébrine identique à celle du jaune d'œuf. Les graisses phosphorées du cerveau et du jaune d'œuf possèdent les mêmes propriétés et fournissent les mêmes produits de dédoublement.

Bien que j'aie fait connaître dans mon précédent mémoire (1) les propriétés de la lécithine, je crois devoir cependant rappeler ici les principales. Cette substance est molle, visqueuse, rougeâtre et non susceptible de cristalliser. Sous l'influence de la chaleur, elle se boursoufle, et si la température est suffisamment élevée, elle répand des vapeurs ammoniacales et fournit un charbon acide qui doit cette propriété à l'acide phosphorique. Elle ne se dissout pas dans l'eau, mais elle forme avec ce liquide un mélange qui mousse par l'agitation. Elle est soluble dans l'éther. L'alcool à 86° C. ne la dissout qu'à chaud, et elle s'en sépare presque en totalité par le refroidissement. Les acides minéraux, chlorhydrique ou sulfurique, étendus d'eau, la décomposent lorsqu'on élève la température ; les produits sont, comme je l'ai dit, les acides oléique, margarique et phosphorique et la choline. Les alcalis, potasse ou soude, en dissolution étendue, lui font subir une semblable décomposition. L'alcool facilite beaucoup ces réactions.

En présence de l'eau de baryte, après une ébullition longtemps prolongée, la lécithine fournit un dépôt poisseux, et la liqueur renferme du phosphoglycérate de baryte et de la choline. Le dépôt décomposé par les acides fournit des acides oléique et margarique.

La lécithine, en présence de l'ammoniaque liquide, donne naissance à de l'acide phosphoglycérique, à de la choline et à de la margaramide.

De toutes les recherches qui ont été faites jusqu'à présent sur la lécithine, il résulte qu'elle doit être considérée ainsi que je l'ai dit précédemment, comme un sel à base de choline. La formule suivante indique sa composition et celle des produits de son dédoublenent :

---

(1) *Journal de pharmacie et de chimie*, t. XIX, p. 346, 1874.

$$\underbrace{C^{86}H^{84}AzPhO^{18}}_{\text{Lécithine.}} + \underbrace{3H^{2}O^{2}}_{\text{Eau.}} = \underbrace{C^{36}H^{34}O^{4}}_{\text{Acide oléique.}} + \underbrace{C^{34}H^{34}O^{4}}_{\text{Acide margarique.}} + \underbrace{C^{6}H^{9}PhO^{12}}_{\text{Acide phospho-glycérique.}} + \underbrace{C^{10}H^{13}AzO^{4}}_{\text{Choline.}}.$$

La proportion de lécithine qui existe dans le cerveau est d'environ 5,5 p. 100.

Oléine et margarine.

Dans les expériences que j'ai faites sur la matière grasse du cerveau, j'ai pu reconnaître la présence d'une très-petite quantité d'oléine et de margarine. Je n'ai pas trouvé d'acides gras; ceux que l'on y a rencontrés provenaient probablement du dédoublement d'une partie de la lécithine.

Sels et matières extractives.

Le cerveau de l'homme renferme des sels et des matières extractives dont les unes sont solubles dans l'eau et dans l'alcool et les autres solubles dans l'eau et insolubles dans l'alcool.

Pour les obtenir, j'ai opéré comme pour l'albumine; seulement, après la coagulation de cette substance et son lavage à l'eau distillée, j'ai évaporé les liqueurs. Le résidu séché à 110° a fourni les matières extractives et les sels; ceux-ci ont été obtenus par la calcination.

Dans les matières extractives se trouvent l'inosite et la créatine signalées par M. Müller, et la xanthine indiquée par M. Strecker. Il y existe aussi probablement d'autres substances découvertes depuis quelques années dans les tissus des animaux. Je ne les ai pas recherchées parce qu'elles n'y sont qu'en petite quantité, et qu'il faut, pour arriver à les caractériser, une étude spéciale que je n'ai pas faite.

J'ai reconnu que 100 parties de substance du cerveau contiennent sensiblement 0gr,50 de sels solubles et 1gr,50 de matières extractives. Les sels solubles sont les chlorures de potassium et de sodium, le phosphate de potasse, le carbonate de soude. La dissolution de ces sels ramène au bleu le papier de tournesol rougi; cette propriété est due à la présence du carbonate alcalin, lequel provient, sans aucun doute, d'un sel à acide organique qui a été détruit par la calcination. On y rencontre encore des phosphates de chaux et de magnésie. De plus une partie

de ces derniers sels accompagne l'albumine, la céphaline, la lécithine et la cérébrine.

Putréfaction du cerveau.

Lorsqu'on touche la matière cérébrale de l'homme avec du papier de tournesol bleu, on remarque qu'elle prend une légère teinte rosée. Si la même expérience est faite avec la pulpe cérébrale d'un animal récemment mis à mort, on n'observe pas de changement dans la coloration du papier. Comme on ne peut opérer sur la cervelle humaine que vingt-quatre heures au moins après la mort, il est permis de penser que la substance cérébrale de l'homme est, comme celle des animaux, sans action sur les couleurs végétales.

Quand on abandonne le cerveau à lui-même au contact de l'air et après l'avoir divisé et délayé dans l'eau, il ne tarde pas à changer de couleur et à répandre une odeur infecte.

Pendant la putréfaction, plusieurs des éléments qui constituent la substance cérébrale s'altèrent et la masse rougit d'une manière sensible le papier bleu de tournesol. Parmi les produits de cette décomposition, j'ai trouvé les acides oléique, margarique, phosphoglycérique et phosphorique, et, en outre, de la cérébrine et de la cholestérine ; la lécithine avait complétement disparu. Dans cette circonstance, les matières albuminoïdes se sont d'abord décomposées et ont donné lieu à cette odeur infecte que j'ai signalée. En présence de ces substances en décomposition, la lécithine a fourni ses produits de dédoublement et une partie de l'acide phosphoglycérique s'est lui-même partagé en acide phosphorique et en glycérine. La cérébrine que j'ai retrouvée ne renfermait pas de phosphore et m'a semblé se dissoudre plus facilement dans l'alcool.

Il y existe aussi probablement de la choline et de la leucine, mais je ne les ai pas recherchées.

La substance cérébrale présente donc cela de particulier qu'au lieu de donner, par la fermentation putride, des produits alcalins, comme la plupart des matières animales, elle fournit, au contraire, des produits acides.

La matière cérébrale renferme une grande quantité de phosphore, je me suis demandé si par suite je ne pourrais pas reproduire ces lueurs phosphorescentes qui ont été signalées comme

s'échappant de corps en putréfaction. J'ai donc abandonné à la fermentation putride, à l'air et dans l'obscurité, de la matière cérébrale, et je n'ai jamais aperçu, dans les conditions où je me suis placé, de lueurs phosphorescentes. L'odeur qui était très-infecte ne présentait rien d'alliacé, et l'analyse chimique m'a toujours démontré que le phosphore était uni à l'oxygène.

Conclusions.

De mes expériences je crois pouvoir conclure :

1° Que la substance cérébrale de l'homme renferme environ 80 p. 100 d'eau ;

2° Qu'elle contient deux matières albuminoïdes, l'une soluble dans l'eau, qui ne diffère pas de l'albumine, l'autre qui est insoluble dans ce liquide et pour laquelle j'ai proposé le nom de céphaline ;

3° Que la matière grasse du cerveau est formée principalement de cholestérine, de lécithine et de cérébrine, qu'elle renferme en outre des traces d'oléine et de margarine ;

4° Que le cerveau renferme les sels ordinaires de l'économie et des matières extractives dont les unes sont solubles dans l'eau et dans l'alcool et les autres solubles dans l'eau et insolubles dans l'alcool ;

5° Que pendant la putréfaction la pulpe cérébrale fournit des produits acides parmi lesquels on trouve les acides oléique, margarique, phosphoglycérique et phosphorique ;

6° Que la composition du cerveau peut être considérée comme représentée, en moyenne, pour 100 parties, par :

Eau	80,00
Albumine	1,00
Céphaline	7,00
Cholestérine	1,00
Cérébrine	3,00
Lécithine	5,50
Oléine et margarine	» »
Inosite, créatine, xanthine, etc., etc.	» »
Matières extractives aqueuses et alcooliques	1,50
Chlorures de potassium et de sodium, phosphates de potasse, de chaux et de magnésie, etc.	1,00
	100,00

Action de l'hypermanganate de potasse sur les sulfures; par M. Schlagdenhauffen.

L'hypermanganate de potasse est un des agents oxydants les plus puissants. On l'emploie dans une foule de réactions et il trouve sans cesse des applications nouvelles.

Examinant les divers travaux relatifs à l'oxydation des sulfures par le caméléon, nous avons reconnu quelques lacunes que nous allons essayer de combler. Nos expériences ont eu pour but d'étudier l'action de l'hypermanganate sur les sulfures métalliques préparés par voie humide, ainsi que sur les dissolutions des sulfures alcalins; elles seront consignées dans la première partie de notre travail. La seconde partie renfermera les résultats de l'analyse quantitative.

Première partie. *Sulfure d'arsenic.* — Quand on ajoute à du sulfure d'arsenic en suspension dans l'eau une solution moyennement concentrée d'hypermanganate de potasse (12 p. 100), le caméléon est réduit et il se forme un précipité de peroxyde de manganèse hydraté qui disparaît par l'agitation. Si l'on continue d'ajouter l'hypermanganate, il arrive un moment où le précipité devient complétement blanc. Le sulfide arsénieux s'est oxydé et le bioxyde de manganèse s'est réduit à son tour pour se transformer à l'état d'oxyde manganeux.

Les produits de la réaction peuvent se formuler au moyen des équations suivantes :

$$AsS^3 + Mn^2O^7KO = AsO^5KO + Mn^2O^4 + S^3.$$

Plus tard il y a oxydation partielle de soufre, production de sulfate de potasse et de protoxyde de manganèse.

$$2AsS^3 + 3Mn^2O^7KO = 3SO^3KO + 2AsO^3 + S^3 + 6MnO.$$

Après la filtration du dépôt blanc, on obtient un liquide jaune renfermant du sulfide arsénieux et dont la présence s'explique par la dissolution d'une molécule de sulfide arsénieux au moyen de la potasse libre. Ainsi

$$2AsS^3 + Mn^2O^7KO = AsO^3 + AsS^3KO + S^3 + Mn^2O^4.$$

Quand, au lieu d'arrêter l'oxydation, on continue à ajouter le réactif au dépôt blanc primitif, on fait passer l'acide arsénieux à l'état d'acide arsénique et l'on transforme le sulfide arsénieux en acide sulfurique et en acide arsénique, ainsi que l'indiquent les équations suivantes :

$$3AsO^3 + 2Mn^2O^7KO = 3AsO^5 + 2Mn^2O^4 + 2KO,$$
$$2AsS^3KO + 6Mn^2O^7KO = 2AsO^5 + 6Mn^2O^4 + 6SO^3KO.$$

L'oxydation du sulfure d'arsenic, récemment précipité et en suspension dans l'eau au moyen de l'hypermanganate de potasse, n'est pas complète : une quantité notable de soufre échappe à l'action du réactif, et une partie du sulfure insoluble se dissout à la faveur de l'alcali de l'hypermanganate, pour ne s'oxyder que secondairement et ne passer à l'état d'acide arsénique et de sulfate de potasse qu'au moment où l'opération touche à sa fin.

Sulfure d'antimoine. — L'hypermanganate de potasse agit sur le sulfure d'antimoine à peu près comme sur le sulfure d'arsenic. Dès que les premières portions du réactif produisent leur effet oxydant, le bioxyde disparaît et il se forme peu à peu un précipité blanc. L'équation suivante rend compte de la réaction :

$$SbS^3 + Mn^2O^7KO = SbO^3 + S^3 + Mn^2O^4 + KO.$$

Quand on reprend le précipité blanc par l'acide chlorhydrique, tout se dissout à l'exception d'une quantité notable de soufre, et si l'on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré dans la solution chlorhydrique, on obtient un précipité jaune de sulfure d'antimoine. Lorsqu'on continue l'action de l'hypermanganate, une grande quantité de soufre s'oxyde et la liqueur renferme du sulfate de potasse

$$2SbS^3 + 3Mn^2O^7KO = 2SbO^3 + S^3 + 6MnO + 3SO^3KO.$$

On peut, comme dans l'oxydation du sulfide arsenieux, en faisant agir l'hypermanganate sur le sulfure d'antimoine, obtenir tantôt un précipité blanc, brun ou noir qui renferme les produits de l'oxydation plus ou moins complète de ce sulfure métallique.

Bisulfure d'étain. — Le sulfure stannique n'est pas attaqué par l'hypermanganate comme les deux sulfures précédents.

Quand on ajoute le réactif au sulfure, la coloration violette disparaît; il se forme un précipité noir de bioxyde qui se dissout presque aussitôt. On peut donc admettre les deux temps successifs suivants pour expliquer la réaction :

$$3SnS^2 + 2Mn^2O^7KO = 3SnO^2 + 2Mn^2O^4 + S^2 + KO,$$
$$SnS^2 + Mn^2O^4 = SnO^2 + 2MnO + S^2.$$

Enfin, quand on arrête l'action oxydante au moment où le précipité formé est tout à fait blanc, on constate que ce dépôt renferme une grande quantité de soufre, beaucoup de bioxyde stannique et du protoxyde de manganèse.

La liqueur filtrée qui passe après la séparation du précipité blanc ne renferme pas d'étain. Il résulte de cette expérience que l'oxyde d'étain provenant de la transformation du sulfure ne se dissout pas dans l'alcali libre, ou bien qu'il ne se forme pas de sulfure stannique soluble dans la potasse, comme dans les deux cas précédents. Le soufre ne reste pas complétement inattaqué, comme le semblent indiquer les équations ci-dessus : une partie s'oxyde et passe à l'état d'acide sulfurique, mais ce n'est qu'avec un excès d'hypermanganate qu'on arrive à ce résultat.

Sulfure de plomb. — Le sulfure de plomb ne s'oxyde pas facilement sous l'influence de l'hypermanganate. La couleur du réactif disparaît au commencement de l'opération; cela indique que le sulfure de plomb agit comme réducteur. Plus tard l'addition de nouvelles quantités de réactif ne produit plus d'effet; en chauffant ce mélange au bain-marie ou même à l'ébullition, il arrive un moment où l'action oxydante du caméléon cesse complétement.

Sulfure de mercure. — L'insolubilité bien connue du sulfure mercurique dans l'acide nitrique ne permet pas d'indiquer *à priori* les produits d'oxydation de ce composé au moyen du caméléon. Mais l'expérience montre que ce sulfure décompose lentement l'hypermanganate; d'où il suit que l'action oxydante du réactif est analogue à celle que nous venons de citer à propos du sulfure plombique. Cette oxydation n'est, il est vrai, que partielle comme la précédente, et de plus elle est incomplète, car au lieu d'obtenir de l'oxyde mercurique, on n'arrive qu'à l'oxyde mercureux.

Sulfure de cuivre et sulfure de bismuth. — Les autres sulfures métalliques de ce groupe s'oxydent sans difficulté et d'une manière complète, c'est-à-dire tout le soufre passe à l'état d'acide sulfurique et le métal se transforme en oxyde. Les deux sulfures de cuivre et de bismuth ont donné les mêmes résultats.

Sulfure de fer, sulfure de nickel et sulfure de cobalt. — Ces trois sulfures réduisent l'hypermanganate et passent à l'état d'oxydes. Le soufre est oxydé complétement et transformé en acide sulfurique.

Sulfure de manganèse et sulfure de zinc. — Le caméléon, en présence de ces deux sulfures blanc et rose, perd rapidement sa couleur violette. Il y a d'abord formation de bioxyde de manganèse hydraté : celui-ci disparaît à son tour et passe à l'état de protoxyde. On peut donc, au moyen des équations suivantes se rendre compte de la première partie de la réaction :

$$3ZnS + 4Mn^2O^7KO = 3SO^3KO + 4Mn^2O^4 + 3ZnO + KO,$$
$$3MnS + 4Mn^2O^7KO = 3SO^3KO + 4Mn^2O^4 + 3MnO + KO.$$

En jetant sur un filtre le résidu noir provenant de la décomposition des sulfures et de l'hypermanganate, on peut sans peine, dissoudre les deux oxydes au moyen d'une solution étendue d'acide acétique. Tout ce soufre est oxydé et se trouve dans la liqueur filtrée.

On pourrait supposer, à l'inspection de la première équation, que l'oxyde de zinc doit se dissoudre dans la potasse caustique; mais il n'en est rien. Malgré la solubilité bien connue de l'oxyde de zinc dans les alcalis caustiques, on ne constate pas, dans ce cas particulier, la présence du zinc dans la liqueur filtrée.

Sulfures alcalins. — Les sulfures alcalins s'oxydent facilement sous l'influence de l'hypermanganate. Pour obtenir des résultats concordants, il n'est pas indifférent de verser l'hypermanganate dans le sulfure ou d'opérer en sens inverse. Voici en effet ce qu'on observe en ajoutant le réactif à une dissolution de sulfure.

Le caméléon se décolore et il se forme un précipité brun clair. Après quelques minutes de repos ce précipité devient complé-

tement blanc ou rose suivant la quantité de réactif employé, et la liqueur jaunit. Une nouvelle dose d'hypermanganate produit le même effet. Plus tard, en continuant à verser le caméléon, le dépôt brunit et finit par produire la teinte noire du bioxyde de manganèse. L'examen du précipité indique que le soufre n'est pas complétement oxydé. Après avoir ajouté de l'acide chlorhydrique, on obtient un dégagement plus ou moins abondant d'hydrogène sulfuré provenant de la présence du sulfure de manganèse. Les équations qui s'accordent avec ces transformations sont les suivantes :

$$3NaS + 3Mn^2O^7KO = 3NaO + KO + 3S + 3Mn^2O^4,$$
$$6NaS + 3Mn^2O^4 = 6NaO + 6S + 3Mn^2O^2,$$
$$10NaS + 4Mn^2O^4 = 4Mn^2S^2 + 8NaO + 2SO^3NaO.$$

Le soufre mis en liberté se dissout dans la soude caustique et la potasse caustique et il en résulte nécessairement des polysulfures et des hyposulfites ; c'est à cette transformation qu'est due la coloration jaune du liquide dont il a été question plus haut.

En versant peu à peu l'hypermanganate dans une liqueur alcaline de sulfure sodique, il arrive un moment où le réactif passe à l'état de manganate ; la couleur verte disparaît à son tour jusqu'à ce que l'excès de caméléon se maintienne avec sa couleur propre. Quand on opère avec des liqueurs titrées, on reconnaît que la quantité de caméléon employée à oxyder le sulfure sodique est, dans cette circonstance, bien supérieure à celle qu'il faudrait théoriquement pour sa transformation.

Lorsqu'on fait l'expérience inverse, c'est-à-dire lorsqu'on verse le sulfure sodique dans l'hypermanganate, on arrive à des résultats tout à fait différents. La liqueur violette devient brune et finit par se décolorer complétement par l'addition du sulfure alcalin. L'examen des liquides et du dépôt noir indique qu'à ce moment l'oxydation est complète. En effet, après lavage du précipité noir on n'y constate que des traces de soufre. Il s'ensuit que presque tout le soufre a passé à l'état de sulfate et doit se trouver par conséquent dans le liquide filtré. Mais pour arriver à ce résultat il faut avoir soin de ne pas verser brusquement une grande quantité de sulfure alcalin, sans quoi celui-ci s'oxyde aux dépens du bioxyde de manganèse, ainsi

que nous l'avons indiqué plus haut; il se forme un mélange de sulfure et d'oxyde de manganèse et le soufre passe à l'état de polysulfure. On voit donc que l'emploi d'un excès de sulfure sodique pourrait présenter ici les mêmes inconvénients que l'addition d'une quantité trop forte d'hypermanganate. Ce double écueil doit être évité avec soin dans le cas où l'on se propose d'oxyder le sulfure alcalin au moyen de ce réactif.

(*La fin prochainement.*)

Moyen de reconnaître les acides minéraux dans le vinaigre; par M. Strohl, docteur ès sciences.

Ce moyen est fondé sur l'insolubilité de l'oxalate de chaux dans l'acide acétique étendu et le vinaigre et la solubilité du même sel dans les acides minéraux étendus.

Le réactif que nous proposons pour déceler les acides minéraux dans le vinaigre est, par conséquent, l'oxalate de chaux. Mais comme les réactifs sont généralement d'autant plus sensibles qu'ils sont plus fraîchement préparés et qu'ils se rapprochent davantage de l'état naissant, on a songé à ne produire l'oxalate de chaux qu'au moment même où il doit agir, en versant dans le liquide à essayer des quantités déterminées d'oxalate d'ammoniaque et de chlorure de calcium en solution. Comme, de plus, il faut d'autant plus d'acide qu'il y a d'oxalate de chaux à dissoudre et que, par suite, le degré de sensibilité de la méthode diminue avec la quantité de réactif ajoutée, et pour éviter un excès de l'un ou l'autre des deux sels, les deux solutions des réactifs ont dû être préparées de manière à remplir les conditions suivantes :

1° De se neutraliser exactement en volumes égaux;

2° D'être assez étendues pour ne produire qu'un trouble, mais un trouble très-apparent dans un vinaigre exempt d'acides minéraux.

Préparation du réactif. — Par une série de tâtonnements on est arrivé à trouver que 1/5 d'équivalent de chaque sel dissous dans une quantité suffisante d'eau pour produire un litre, donnait des solutions remplissant les conditions exigées; c'est-

à-dire *qu'un demi-centimètre cube de la solution d'oxalate d'ammoniaque et un demi-centimètre cube de la solution de chlorure de calcium ajoutés à 50 centimètres cubes de vinaigre exempt d'acides minéraux, donnaient un trouble très-apparent après agitation.*

Préparation des liqueurs acides titrées. — Le réactif une fois préparé dans les meilleures conditions à la fois de netteté et de sensibilité, il a fallu faire des liqueurs acides d'un titre connu pour les acides minéraux ordinairement employés à la sophistification du vinaigre. On a fait des solutions renfermant par centimètre cube 2 centigrammes d'acide anhydre.

Pour cela on a opéré comme il suit :

On a déterminé la densité des différents acides purs que nous avions à notre disposition et qui devaient nous servir dans nos expériences, et l'on a cherché dans les tables établies par Bineau, Otto et Ure à quelle quantité d'acide anhydre p. 100 ils répondaient. Supposons qu'on ait trouvé pour l'acide sulfurique une densité égale à 1,841 ; en consultant les tables, on trouve que 100 grammes de cet acide renferment 80 grammes d'acide anhydre SO^3. Comme on veut avoir une liqueur telle que 1 centimètre cube renferme 2 centigrammes d'acide anhydre, ou, ce qui revient au même, telle que 100 centimètres cubes, renferment 2 grammes de SO^3, on établit la proportion :

$$100 : x = 80 : 2$$

et l'on trouve :

$$x = \frac{100 \times 2}{80} = 2^{gr},5$$

c'est-à-dire la quantité renfermant $2^{gr},5$ SO^3.

On prend donc $2^{gr},50$ de l'acide dont on a déterminé la densité et on les mélange avec une quantité d'eau distillée suffisante pour faire 100 centimètres cubes.

On opère exactement de la même manière pour faire les autres mélanges acides.

Détermination de la limite de sensibilité pour les différents acides. — On introduit 50 centimètres cubes de vinaigre dans un verre à réaction, puis on ajoute 1 demi-centimètre cube de chacune des solutions, formant par leur combinaison l'oxalate

de chaux ; on obtient ainsi un trouble très-apparent après agitation. On ajoute ensuite au vinaigre la liqueur acide titrée avec une burette divisée en 1/10 de centimètre cube, jusqu'à disparition complète du trouble, c'est-à-dire jusqu'à ce que le vinaigre ait repris la limpidité qu'il avait avant l'addition du réactif. On emploie ainsi un certain volume du mélange acide. Supposons qu'il ait fallu 6 centimètres cubes. On répète l'expérience; seulement, au lieu d'ajouter l'acide après l'oxalate de chaux, on l'ajoute avant et en plus petite quantité; ainsi l'on ajoute, par exemple, 4 centimètres cubes à 46 centimètres cubes de vinaigre, on mélange exactement, on ajoute le réactif et l'on agite de nouveau. Si le trouble disparaît immédiatement, 4 centimètres cubes était trop fort, et l'on répète l'expérience avec une quantité de liqueur acide moindre, etc. Si au contraire le trouble ne disparaît pas par l'addition de 4 centimètres cubes, on emploie dans une nouvelle expérience une quantité plus forte.

En opérant ainsi, l'on arrive à la dernière limite de sensibilité pour chacun des acides. Ainsi pour l'acide nitrique on avait trouvé d'abord 6^{cc},5, et en opérant comme nous l'avons indiqué, la limite s'est abaissée à 5 centimètres cubes.

On a trouvé de cette manière pour

L'acide	chlorhydrique.	— 2^{cc},5
—	nitrique.	— 5^{cc},0
—	sulfurique.	— 3^{cc},5

Pour chacun de ces mélanges acides, 1 centimètre cube, correspond à 2 centigrammes d'acide anhydre. Donc

5	centigrammes	d'acide	chlorhydrique	anhydre. . .		HCl
10	—	—	nitrique	—	. . .	AzO^5
7	—	—	sulfurique	—	. . .	SO^3

contenus dans 50 centimètres cubes de vinaigre suffisent pour empêcher le liquide de se troubler par l'addition de l'oxalate de chaux.

En d'autres termes,

	5	centigrammes de	HCl	anhydres
	10	—	AzO^5	
Et	7	—	SO^3	

peuvent être reconnus dans 50 centimètres cubes de vinaigre, et en multipliant les termes du rapport par 20, c'est-à-dire en prenant un litre de vinaigre, on peut dire que 1 gramme d'acide chlorhydrique, 2 grammes d'acide nitrique et $1^{gr},4$ d'acide sulfurique anhydre peuvent être reconnus dans 1 litre de vinaigre.

Enfin, comme il peut être intéressant de savoir quelle est la limite de sensibilité pour les acides du commerce, nous allons calculer cette limite d'après les tables citées plus haut et nous trouvons pour :

1° Acide chlorhydrique du commerce,	$d = 1,174$	$1^{gr},0 \times 2,85 = 2^{gr},85$
2° — nitrique	—	$d = 1,330$	$2^{gr},0 \times 2,2 = 4^{gr},40$
3° — sulfurique	—	$d = 1,843$	$1^{gr},4 \times 1,22 = 1^{gr},71$

Résumé. — D'après ce qui précède, nous pouvons donc dire que, pour reconnaître la présence d'un acide minéral dans un vinaigre, il suffit d'en prendre 50 centimètres cubes, d'ajouter avec une pipette un demi-centimètre cube de chacune des solutions d'oxalate d'ammoniaque et de chlorure de calcium renfermant 1/5 d'équivalent de sel par litre, c'est-à-dire 71/5 paur l'oxalate et 55,5/5 pour le chlorure de calcium fondu.

Si après agitation le trouble ne disparaît pas complétement, le vinaigre contient par litre moins de $2^{gr},85$ d'acide chlorhydrique,
» » $4^{gr},40$ » *nitrique,*
» » $1^{gr},70$ » *sulfurique.*

Si le trouble disparaît complétement, le vinaigre renferme au moins une quantité d'acide représentée par ces mêmes nombres.

Sur la densité de la cholestérine; par M. C. Méhu.

Si l'on projette de la cholestérine cristallisée à la surface de l'eau, ou si on la divise avec beaucoup de soin dans ce liquide, elle vient bientôt flotter à sa surface. On a conclu de ce fait que la cholestérine est moins dense que l'eau.

Ce n'est que depuis quelques années seulement que les études de M. Berthelot ont fait rayer ce corps du groupe des corps gras pour le mettre au nombre des alcools. L'idée de corps

gras, attachée à la cholestérine, n'a pas peu contribué à perpétuer l'erreur que je vais dissiper. Aucun des ouvrages français et étrangers que j'ai consultés ne donne d'ailleurs sa densité précise.

Plus d'une fois des observateurs habiles avaient cru reconnaître la cholestérine dans des liquides séreux à ses caractères généraux de solubilité, à sa forme cristalline si éminemment caractéristique, et s'étaient arrêtés indécis, parce que les paillettes blanches et brillantes qu'ils avaient observées *se déposaient au fond du vase* (1).

J'ai eu souvent l'occasion de constater la présence de la cholestérine en grande partie déposée au fond des vases renfermant des liquides séreux récemment extraits (hydrocèle de la tunique vaginale, kyste ovarique, etc.), et, comme aucun élément étranger appréciable au microscope ne pouvait justifier l'entraînement de la cholestérine cristallisée, j'avais conclu depuis longtemps que sa densité était plus forte que celle de l'eau, contrairement à l'opinion généralement admise.

La cholestérine pure en paillettes, en suspension dans l'eau distillée contenue dans un flacon maintenu pendant un ou deux jours dans une étuve à eau bouillante, tombe peu à peu au fond du vase. L'eau pure peut être remplacée par une solution de sulfate de magnésie de densité $= 1,040$ à la température de 20°. La cholestérine est donc plus lourde que l'eau.

Dans une capsule de platine j'ai mis $5^{gr},269$ de cholestérine cristallisée simplement desséchée à l'air pendant douze jours sous du papier à filtrer. Après dix jours de séjour sous une cloche de verre, en présence de l'acide sulfurique, elle pesait $5^{gr},2$; quatre heures de séjour dans une étuve à eau bouillante ont réduit ce poids à $5^{gr},192$. Fondue sur une lampe à alcool, son poids était encore $5^{gr},189$. Pendant la fusion, il s'était dégagé quelques vapeurs blanches. La fusion ne change donc pas sensiblement le poids de la cholestérine desséchée à l'étuve à eau bouillante, ce qui établit qu'il n'y a pas de perte d'eau.

Entre le poids de la cholestérine simplement abandonnée à l'air au mois de mai et celui de la cholestérine desséchée dans

(1) *Leçons sur les humeurs*, par M. Ch. Robin, 2e édition, 1874, p. 366, (note).

l'air sec, puis à l'étuve à eau bouillante, il n'y a eu qu'une différence de 1,5 p. 100. Entre le poids de la cholestérine bien desséchée à l'étuve à l'eau bouillante et celui de la cholestérine fondue sur une lampe à alcool, la différence a été de 0,17 p. 100, différence qui aurait été sans doute bien moindre si, pour opérer la fusion, j'avais eu recours à un bain d'huile comme source de chaleur.

La densité de la cholestérine fondue, déterminée par la méthode dite du flacon, comparée à celle de l'eau distillée non aérée, à la température de 20° = 1,046. Il n'est donc pas surprenant qu'elle ait été vue au fond des liquides séreux peu chargés de gaz, dont la densité dépasse rarement 1,030.

Pour obtenir ce résultat, j'ai maintenu pendant deux jours de la cholestérine (16gr,705) dans le flacon à densité plein d'eau distillée à une température voisine de celle de l'ébullition, puis sous la cloche de la machine pneumatique. Ce n'a été qu'avec une extrême lenteur que les bulles d'air se sont dégagées; bien que la cholestérine fût tout récemment fondue, l'expérience a exigé plusieurs jours. Une température voisine de 100° agit mieux que le vide imparfait que je pouvais produire.

Une autre expérience a donné la densité 1,047, que je crois préférable. Au sortir du flacon à densité, les fragments de cholestérine gagnaient immédiatement le fond d'un vase contenant une solution de sulfate de magnésie, où un densimètre marquait 1,040 à la température de 20°; mais, dès le lendemain, probablement à la faveur de l'air dissous, presque tous ces fragments flottaient à la surface du liquide.

Maintenue suffisamment longtemps à une température voisine de celle de l'ébullition, la cholestérine en paillettes ou fondue vient peu à peu occuper le fond d'un matras de verre scellé à la lampe contenant une solution de sulfate de magnésie de densité = 1,040, à la température de 20°, mais elle surnage constamment un liquide de densité = 1,050 placé dans les mêmes conditions, ce qui justifie le résultat de l'opération précédente.

Quand la cholestérine fondue flotte à la surface de l'eau, il est facile de distinguer à la loupe des bulles d'air adhérentes à sa surface. Ces bulles gazeuses sont encore plus nombreuses

entre les lamelles de cholestérine cristallisée en paillettes; c'est donc à l'interposition de l'air qu'il faut attribuer la faible densité apparente de la cholestérine.

Sur le fer réduit par l'hydrogène; par P. Carles (1).

Le hasard ayant mis dans nos mains un échantillon de fer qui n'était qu'un mélange factice de charbon, de fer métallique et d'oxyde, nous a suggéré l'idée d'essayer les fers réduits de diverses marques et de les étudier simultanément au point de vue de leur histoire thérapeutique.

Le fer réduit mêlé d'oxyde ne valant certainement pas autant que le fer pur, surtout lorsque cet oxyde a été fortement chauffé, il nous a paru important d'en faire le dosage. La méthode suivante, qui nous est propre, permet d'y arriver, comme nous nous en sommes assuré par synthèse.

Nous nous servons, à cet effet, d'une solution d'iode titrée de telle manière que chaque centimètre cube se combine à 0,01 de fer. Si l'on se sert d'une burette divisée par dixième de centimètre cube, chaque division équivaudra à 1 milligramme de fer pur. Nous préparons cette liqueur en faisant dissoudre au moyen de 5 grammes d'iodure de potassium (exempt d'iodate et de carbonate) 4,53 d'iode dans 100 centimètres cubes d'eau. Cette liqueur est si colorée qu'une ou deux gouttes suffisent pour communiquer à la solution d'iodure ferreux une couleur jaune persistante.

Nous opérons sur 10 centigrammes de fer délayé dans un matras à fond plat, au moyen de 5 grammes d'eau. On verse l'iode dans ce liquide chaud qui reste jaune aussitôt que tout le fer pur est passé à l'état d'iodure ferreux. Le nombre de divisions employé indique la teneur en fer pur.

Disons toutefois que, pour certaines espèces, la réaction est lente et nécessite plusieurs fois l'action de la chaleur ; il en est ainsi lorsque le fer est gras, qu'il a été fortement chauffé, ainsi que pour les grains uniformément oxydés à la surface. Aussi

(1) Note présentée à la Société de pharmacie.

ne devra-t-on accepter le résultat indiqué par la burette qu'après s'être assuré que le résidu inattaqué par l'iode ne dégage pas d'hydrogène par l'acide chlorhydrique.

Dans nos analyses spéciales, le traitement par l'acide chlorhydrique étendu a précédé le traitement par l'iode qui a été fait sur un échantillon séparé. Les gaz dégagés étaient conduits dans une dissolution acide d'acétate de plomb qui fixait l'hydrogène sulfuré. Le résidu insoluble était formé de sable, de charbon, etc.

Nous avons essayé neuf échantillons divers de fer réduit, que nous désignerons par les lettres A, A', B, C, D, E, F, G, H.

Fer A. — Se dissout assez bien dans l'acide chlorhydrique en donnant une solution vert clair. Le résidu est cristallin.

Nous assignons à ce fer la composition suivante : silice et charbon, 0,90 ; fer pur, 75,00 ; oxyde de fer, 24,00 ; sulfure de fer (1), traces.

Fer A'. — Se dissout assez bien dans les acides. Solution verdâtre. Silice et charbon, 1,10 ; fer pur, 52,00 ; oxyde de fer, 46,50 ; sulfure de fer, 0,20.

Fer B. — Solution chlorhydrique jaunâtre. Charbon et sable, 5,30 ; fer pur, 58,00 ; oxyde de fer, 34,50 ; sulfure de fer, 2,07.

Fer C. Très-soluble dans l'acide chlothydrique. Solution de couleur normale. Charbon et silice, traces ; fer pur, 99,00 ; oxyde de fer, sulfure, sucre et perte, 1,00 (2).

Fer D. — Provenance inconnue, fer porphyrisé. Solution

---

(1) Ce sulfure a été chaque fois calculé d'après la quantité de sulfure de plomb recueilli.

(2) Cette variété de fer a été réduite mécaniquement en poudre puis enfermée dans de petites ampoules de gélatine le préservant de l'oxydation et renfermant chacune (suivant l'étiquette) 0,10 centigrammes de fer. En examinant comparativement ces ampoules, nous fûmes frappé de l'inégalité de leur volume. Nous en pesâmes quelques-unes parmi les plus grosses et les plus petites et nous trouvâmes pour les premières, brut : 0,115, 0,110, 0,130, ou net : 0,065, 0,061, 0,040 ; pour les petites, brut : 0,065, 0,065, 0,060, ou net : 0,035, 0,041, 0,040. En relevant ces chiffres, nous avons eu moins en vue de montrer l'inégalité de ces capsules elles-mêmes que de donner un exemple de l'irrégularité des doses que renferment toutes ces perles ou capsules que l'on fabrique en grand dans le commerce dont quelques-unes contiennent des médicaments fort actifs et dont malheureu-

lente dans l'acide chlorhydrique, de couleur jaune clair, fer graisseux. Résidu, charbon et silice (1), 7,10 ; fer pur, 70,00 ; oxyde, 20,10 ; sulfure, 2,70 ; phosphure et perte, 0,10.

Fer E. — Solution chlorhydrique jaunâtre. Charbon et silice, 0,80 ; fer pur, 58,70 ; oxyde, 40,00 ; sulfure, 0,20.

Fer F. — Solution chlorhydrique jaunâtre ; dans l'attaque par l'acide chlorhydrique, il s'est dégagé beaucoup de gaz hydrocarbonés, siliciés et phosphorés ne précipitant pas l'acétate de plomb et ayant une odeur infecte. Résidu, 0,40 ; fer pur, 54,00 ; oxyde de fer, 45,00 ; sulfure de fer, 0,40.

Fer G. — Solution de couleur normale. Résidu, charbon et silice, 0,02 ; fer pur, 73,00 ; oxyde de fer, 24,00 ; sulfure, 2,90.

Fer H. — Provenance inconnue. Solution très-jaune. Résidu, charbon et sable, 11,59 ; fer pur, 32,00 ; oxyde, 55,20 ; sulfure, 1,20.

Ces analyses démontrent d'une façon péremptoire, que tous ces fers médicinaux contiennent du soufre, quelques-uns du phosphore et du silicium qui donnent lieu à des éructations fort désagréables pendant tout le temps de la digestion, ainsi qu'une quantité variable d'oxydes. A part leur pureté, ces fers possèdent encore un caractère qui permet de statuer sur leur valeur thérapeutique. Nous voulons parler de la rapidité ou de la facilité avec laquelle ils se dissolvent dans les acides. Pour les comparer à ce point de vue, nous nous sommes servi de l'acide chlorhydrique, dont la présence dans le suc gastrique est aujourd'hui bien établie.

Nous avons opéré, à cet effet, avec 0,20 centigrammes des échantillons ci-dessus et 2 gr. 50 d'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau. L'opération avait lieu à la température de 26° dans des tubes à essais.

Tout d'abord, la réaction est très-vive, mais peu à peu elle se ralentit. Au bout de deux heures et demie, les deux tiers environ du fer des échantillons A, A', C. sont à peu près dissous. Dans

---

sement il est souvent bien difficile pour le pharmacien de vérifier la quantité et la qualité..... Néanmoins, est-ce à lui qu'incombe la responsabilité !

(1) Ce fer est difficilement dosé par notre méthode au moyen de l'iode.

les autres tubes, au contraire, le dégagement d'hydrogène s'est fort ralenti, mais il est encore fort actif et plus régulier. Au bout de cinq heures, on ne voit plus, que de rares bulles dans les premiers, tandis qu'au bout de seize heures les derniers en dégagent encore des quantités sensibles.

Si la combinaison est si lente dans l'acide chlorhydrique étendu d'eau pure, il est permis de supposer qu'elle sera encore beaucoup plus lente dans l'estomac dont l'acidité du suc est moindre et diminue d'ailleurs continuellement en présence des aliments; ceux-ci, à leur tour, englobent chaque particule de métal et la soustraient à l'influence de l'acide; si bien que la majeure partie du fer passe à l'état métallique, c'est-à-dire inerte dans l'intestin.

Toutes ces expériences nous paraissent établir, que les divers fers réduits industriels sont des médicaments défectueux et qu'il convient de les remplacer par d'autres préparations ferrugineuses solubles que tous les pharmaciens peuvent obtenir à l'état de pureté, doser exactement, et dont l'absorption est enfin plus certaine.

Note sur les bromhydrates de quinine et sur la préparation du bromhydrate neutre ; par M. Boille.

Il y a deux ans, j'ai présenté à l'Académie de médecine, un bromhydrate acide de quinine; l'étude de ses propriétés m'a conduit depuis, à la préparation d'un bromhydrate neutre bien supérieur au sulfate de quinine officinal, tant par sa solubilité dans l'eau que par sa richesse en quinine.

Le bromhydrate neutre de quinine, préparé par double décomposition du bromure de baryum et du sulfate neutre de quinine, s'obtient facilement pur et exempt de chlorure; la grande solubilité du bromure de baryum dans l'alcool, permet de le séparer du chlorure qui y est insoluble.

Pour préparer le bromhydrate de quinine, l'on dissout séparément les deux sels dans l'alcool et on filtre les deux solutions. Le sulfate neutre de quinine en léger excès est versé par petites parties dans la solution du bromure de baryum jusqu'à cessation de précipité. Les liqueurs alcooliques étendues d'eau, sont

distillées pour séparer l'alcool, filtrées ensuite pour retirer le sulfate de quinine qui aurait été précipité par l'eau, enfin concentrées suffisamment pour obtenir une prompte et abondante cristallisation.

Le concours de l'eau est indispensable pour la concentration et la cristallisation ; le bromhydrate étant soluble dans l'alcool en toute proportion, se redissout à mesure que l'on concentre les liqueurs alcooliques.

Le bromhydrate de quinine neutre s'obtient facilement encore en dissolvant la quinine hydratée dans l'acide bromhydrique faible; par le refroidissement ce sel donne de beaux cristaux nacrés; redissous plusieurs fois dans l'eau, il cristallise à l'état basique.

Le bromhydrate neutre de quinine a pour formule :

$$C^{40}H^{24}Az^{2}O^{4},\ HBr,\ 2HO.$$

Expérience.		Théorie.	
Eau.	4,80	Eau.	4,25
Brome.	18,26	Brome.	18,91
Quinine.	75,20	Quinine.	76,59

Le bromhydrate acide a pour formule :

$$C^{40}H^{24}Az^{2}O^{4},\ 2(HBr)6HO.$$

Théorie.		Expérience.	
Eau.	10,00	Eau.	10,00
Brome.	24,62	Brome.	28,84
Quinine.	60,00	Quinine.	58,60

Mon ami M. Ernest Baudrimont a eu l'obligeance de reprendre ces divers dosages et de les confirmer par de nouvelles expériences.

La cristallisation à facettes rectangulaires parfaitement déterminée distingue le bromhydrate acide de quinine des chlorhydrates qui cristallisent en fibres soyeuses ; le premier ne devient pas résineux en présence d'un excès d'acide bromhydrique et se prépare en dissolvant la quinine dans un excès d'acide bromhydrique ; il est soluble dans l'eau et l'alcool.

La solubilité du bromhydrate neutre de quinine est remarquable ; il importe de la comparer à celle des sulfates et autres sels de quinine neutres ou acides. Le bromhydrate neutre correspond au sulfate officinal ; il est solube dans cinq fois son poids

d'eau, tandis que le sulfate, le tannate, l'iodhydrate, le valérianate, sont très-peu solubles.

Cette solubilité du sel neutre est une de ses propriétés les plus importantes au point de vue de la thérapeutique, il doit être mieux toléré que le sulfate neutre, plus actif étant plus vite absorbé. Plus soluble, plus riche en quinine que le sulfate acide, il le remplace avantageusement dans les diverses préparations liquides sans produire la moindre irritation des muqueuses.

En résumé, le bromhydrate neutre de quinine réunit les propriétés du bromure et des sels de quinine. Il est le plus soluble des sels de quinine; sa facile absorption permet de l'administrer à l'intérieur et à l'extérieur; ses propriétés lui donnent une grande supériorité sur toutes les préparations de quinine.

Note pour servir à l'histoire du sang-dragon;
par M. Henry Bretet (1).

Le médicament qui fait le sujet de cette note est aujourd'hui peu employé; cependant il l'a été et l'est encore quelquefois avec succès : c'est ce qui m'engage à signaler à la Société une falsification de ce produit qui n'a pas encore, je crois, été décrite.

Je dois dire tout d'abord que cette falsification n'est point à reprocher à nos maisons de drogueries, elles en sont au contraire les premières victimes; les échantillons que j'envoie à la Société présentent, en effet, tous les caractères extérieurs du sang-dragon en boules décrit par nos auteurs classiques, et ce n'est qu'en les pulvérisant qu'on découvre la fraude. J'ajouterai qu'il ne m'a pas été possible de me procurer du vrai sang-dragon en boules pour bien établir la comparaison; cela tient-il, comme il me l'a été affirmé, à ce qu'il n'en existe plus dans le commerce? Je l'ignore, et je suis trop éloigné des centres d'approvisionnement pour vérifier le fait; toujours est-il que tous les échantillons que j'ai reçus ne sont que des

(1) Note présentée à la Société de pharmacie.

imitations et présentent, avec quelques légères différences dans la nuance, les caractères que je vais décrire.

Ce faux sang-dragon est en globules isolés du poids de 15 à 20 grammes, enveloppés d'une feuille qui n'est point la même que celle dont le sang-dragon en baguette est entouré. Rien n'indique que ces boules aient été primitivement disposées en chapelets. La feuille enveloppante recouvre d'abord une moitié de globule, puis, se repliant sur elle-même, recouvre l'autre moitié et rejoint son point de départ où les deux extrémités sont tordues ensemble et attachées par une lanière faite d'une feuille semblable roulée sur elle-même.

La boule est noire ; si on la gratte avec l'ongle, la trace a une couleur rose plus ou moins pâle qui est aussi celle de la poudre. Elle a une odeur résineuse très-faible ; par le frottement, cette odeur devient plus sensible, mais elle diffère un peu de celle de la résine commune. La cassure est résineuse, l'intérieur est noir, parsemé de points rouges brillants. Cette matière se pulvérise assez facilement, mais la poudre ne peut pas passer dans un tamis de soie fin ; elle adhère à elle-même avec une grande ténacité comme fait la poudre de résine. La couleur de cette poudre est, comme je l'ai dit, rose plus ou moins pâle ; un des échantillons que j'ai observés présentait la nuance du sulfure de manganèse.

Dans l'eau, à froid, la solubilité est nulle, le liquide reste incolore et sans saveur sensible ; à l'ébullition, la poudre se rassemble en une masse rouge de sang qui, en se refroidissant, prend la forme d'une boule dure, n'adhérant pas au tube, d'un rouge brun intérieurement et extérieurement ; sa poudre a la couleur de la poudre primitive. Le décocté est incolore avec la poudre de l'échantillon n° 1, légèrement teinté en rose avec les autres ; il a une saveur aromatique particulière et rougit légèrement le tournesol. Le vrai sang-dragon donne un décocté orangé, un peu trouble, neutre aux papiers réactifs ; il ne fond pas et reste en grumeaux qui tombent au fond du tube.

Dans l'alcool, le produit falsifié est plus soluble que le véritable, le soluté est rouge. Dans l'éther, solubilité incomplète, le liquide se colore en rouge, il reste une poudre noire.

Ce sang-dragon traité successivement par l'alcool à 85° et

par l'essence de térébenthine a laissé un résidu qui, examiné au microscope, a laissé voir des cellules colorées par de la matière incrustante et qui avaient la plus grande analogie avec le bois de santal rouge.

La poudre de ce faux produit, chauffée dans une capsule de platine, fond d'abord en un liquide épais, rouge de sang, en répandant une fumée aromatique, non désagréable et sans aucune âcreté, puis la masse s'enflamme et brûle en produisant des étincelles et une flamme très-fuligineuse qui ne s'éteint pas si l'on retire la lampe. Après calcination complète, la capsule contient un léger résidu pesant 0,40 p. 100 du poids de la poudre. Ce résidu, humecté d'eau, bleuit très-légèrement le papier de tournesol; il est soluble dans l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, et sa solution précipite en bleu par le ferrocyanure de potassium.

Dans les mêmes conditions, le vrai sang-dragon ne fond pas, il s'enflamme en donnant une fumée âcre, mais s'éteint assez promptement si on l'éloigne du feu; l'incinération complète est très-longue à effectuer, la cendre produite ne m'a pas paru affecter le papier de tournesol, *mais elle contient du fer*, comme le produit falsifié. Ce dernier fait qui, je crois, n'a pas été signalé, doit d'autant plus attirer l'attention, que l'une des falsifications connues du sang-dragon consiste précisément en un mélange de résine et d'oxyde de fer.

En résumé, la substance dont j'entretiens la Société est-elle un mélange frauduleux de résine avec du bois de santal rouge ou bien un produit naturel substitué au sang-dragon, parce qu'il serait plus commun ou d'extraction plus facile? Plusieurs des faits cités plus haut viennent à l'appui de l'une ou de l'autre de ces deux manières de voir, et je ne pourrais me prononcer. Toujours est-il que ce n'est pas du sang-dragon véritable et qu'il suffit pour le reconnaître d'en pulvériser un fragment.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

Recherche qualitative de l'arsenic dans les substances organiques et inorganiques; par MM. Mayençon et Bergeret.

L'arsenic est le corps qui a peut-être été le plus étudié; c'est certainement celui sur lequel on a le plus écrit.

De tous les procédés indiqués pour révéler sa présence, lorsqu'il se trouve en petite quantité dans un liquide, l'appareil de Marsh, perfectionné par une commission de l'Académie des sciences, est resté le plus sensible. On connaît le principe de cet apareil et les précautions nombreuses dont il faut s'entourer pour en retirer des indications certaines, surtout lorsque l'antimoine se trouve mêlé à l'arsenic dans une même solution.

Description du nouveau procédé. — Le procédé que nous avons l'honneur de soumettre au jugement de l'Académie peut, nous le croyons, remplacer l'appareil de Marsh dans un grand nombre de cas. Il se fonde sur une réaction de l'hydrogène arsénié sur le bichlorure de mercure, dont l'explication a été donnée par H. Rose :

$$6HgCl + AsH^3 = 3Hg^2Cl + As + 3HCl.$$

Différence des actions de l'hydrogène arsénié et de l'hydrogène antimonié. — Si l'on humecte un morceau de papier de soie avec une solution de bichlorure de mercure et qu'on l'expose, humide, à la vapeur d'hydrogène arsénié, il se produit d'abord une tache *jaune citron* qui se fonce ensuite jusqu'au *jaune brun pâle.*

Sur du papier préparé de la même façon, l'hydrogène antimonié donne naissance à une tache *brun gris.*

Ces deux réactions sont très-tranchées; on ne saurait les confondre l'une avec l'autre.

Application du procédé. — Pour appliquer notre procédé, nous introduisons du zinc pur dans un petit flacon renfermant de l'eau distillée additionnée d'acide sulfurique pur et nous en fermons incomplétement le goulot avec un tampon de coton

cardé, afin d'éviter que des gouttelettes de la liqueur se soient projetées hors du flacon ; nous obtenons ainsi un dégagement d'hydrogène exempt d'arsenic et sans action sur le papier imbibé de la solution hydrargyrique. Nous plongeons ensuite dans le flacon une baguette de verre trempée dans une solution d'arséniate de potasse, ou dans tout autre composé soluble d'arsenic ne renfermant pas d'acide azotique. Nous exposons le papier réactif humide aux vapeurs qui s'en dégagent : une tache *jaune citron* apparaît d'autant plus promptement que le dégagement gazeux est plus rapide et le composé arsenical plus abondant.

Sensibilité. — L'expérience suivante peut donner une idée approximative du degré de sensibilité de ce procédé. Dans un flacon contenant 60 centimètres cubes d'eau et d'acide sulfurique purs, avec un peu de zinc exempt d'arsenic, nous avons ajouté 1/10 de centimètre cube d'une liqueur titrée renfermant 5 grammes par litre d'arséniate pur de potasse. Le dégagement gazeux était lent ; néanmoins en cinq minutes la tache *jaune citron* caractéristique de l'arsenic est apparue très-nettement.

La richesse de la liqueur en arséniate s'exprime par :

$$\frac{1}{10} \times \frac{5}{1000} \times \frac{1}{60} = \frac{1}{120\,000}$$

Dans une autre liqueur où il y avait 1/70,000 d'arséniate de potasse, *une minute* a suffi pour produire la réaction caractéristique.

Par ce procédé ou parvient promptement et aisément à révéler la présence de l'arsenic dans un grand nombre de produits naturels pharmaceutiques et réactifs réputés purs.

Absorption. — Depuis le mois de janvier, plus de la moitié de nos malades de l'Hôtel-Dieu ont été atteints d'affections aiguës et chroniques de la poitrine. Les maladies aiguës ont été traitées par les préparations stibiées ; les chroniques, par les préparations arsenicales.

Que nos malades prissent de l'arsenic ou de l'antimoine, leur urine, recueillie le matin à jeun, a toujours été analysée par le procédé que nous venons de décrire.

Lorsqu'il s'agit de l'arsenic, la tache *jaune citron* apparaît toujours promptement, même avec les doses les plus faibles; mais il n'en est plus de même lorsque ce sont les composés d'antimoine qui sont donnés comme médicaments.

Avec l'émétique, le papier réactif n'est que très-rarement impresssionné; la tache *gris brun* n'apparaît très-faiblement que lorsque le médicament produit des vomissements.

Avec le kermès, le papier *décèle constamment la présence de l'arsenic et très-rarement celle de l'antimoine*, le kermès étant arsenical comme on sait.

Nous ne nous arrêterons pas ici sur ces faits, qui feront le sujet d'un mémoire spécial; nous dirons simplement que *l'arsenic est rapidement absorbé et qu'il passe immédiatement dans l'urine*. L'élimination complète de l'arsenic dure asses longtemps.

De la passivité du fer; par M. A. Renard.

1° On peut obtenir du fer passif dans l'acide azotique *ordinaire* marquant de 40 à 37° B., en laissant tomber dans 20 à 30 centimètres cubes de cet acide, à la température de 17°, un seul fil de fer de 0m,02 de long sur 0m,001 de diamètre. Il se produit au début une attaque assez forte qui cesse d'elle-même après quelque temps, et beaucoup plus tôt si l'on agite le fil de fer; ce dernier devient passif.

2° En maintenant à la température de zéro à — 5°,20 à 30 cent. cubes d'acide ordinaire, de 40 à 37° B., on peut rendre passifs plusieurs fils de fer en les plongeant un à un dans l'acide, et en attendant que toute attaque ait cessé dans le vase avant d'y plonger un nouveau fil, de façon à éviter une trop grande élévation de température.

En plongeant d'un seul coup la même masse de fer dans le même acide, on aurait une attaque trop vive.

3° La température a une grande influence sur le phénomène précédent. Il en est de même avec l'acide de 45 à 41° B., qui n'attaque pas le fer à froid, mais l'attaque si l'on élève la tem-

pérature à un degré convenable; plus l'acide contient d'eau, plus basse est la température à laquelle l'attaque a lieu.

4° On peut encore rendre le fer passif dans de l'acide azotique ordinaire, marquant de 36 à 33° B. et à la température de 17 à 20°, en plongeant dans 20 à 30 centimètres cubes de cet acide un fil de fer de 2 centimètres de long sur 1 millimètre de diamètre, en l'agitant dans le liquide et en l'appliquant ensuite fortement, à plusieurs reprises, contre la paroi du vase. Avec l'acide de 36°, on arrive à ce résultat après deux ou trois contacts; avec l'acide de 33°, il faut un peu plus de temps.

5° En touchant du fer passif plongé dans l'acide azotique ordinaire avec un fil de platine, la passivité ne cesse pas comme cela a lieu avec un fil de cuivre. Ce fait trouve son explication dans le résultat suivant :

6° Un fil de fer sur lequel on enroule en hélice un fil d'or ou de platine ne subit qu'une très-légère attaque lorsqu'on le plonge dans l'acide azotique étendu, marquant de 40 à 30° B. et à la température de 17°. Ce fil de fer devient ensuite passif.

On obtient le même résultat en appliquant sur les deux faces parallèles d'un cube de charbon de cornue les parties extrêmes d'un fil de fer et en plongeant le tout dans l'acide de 40 à 30° B. et à la température de 17°.

Ces dernières expériences sont analogues à celles de M. Schœnbein, d'après lesquelles le fer devient passif quand on le soumet à l'action d'un courant électrique, dont l'électrode positive plongeant dans l'acide azotique ordinaire est en fer.

Sur la composition du permanganate de potasse; par M. E. J. MAUMENÉ.

Cette composition a été mise en doute par plusieurs chimistes. En 1860, M. Phipson a cru pouvoir soutenir que l'acide manganique est le seul acide formé par le manganèse et que le sel nommé *permanganate* est un bimanganate anhydre $(MnO^3)^2KO$. L'auteur avoue que le sel peut donner au bain-marie plus de 1,50 d'eau; mais cette eau serait purement hygro-

scopique. M. Terreil vient d'appuyer cette manière de voir.

L'importance du permanganate de potasse m'a porté à examiner la question, et voici les résultats de mon étude.

Je me suis attaché à deux points, l'*action de la chaleur* et les *actions chimiques ;* et pour les établir j'ai procédé de la manière suivante :

J'ai d'abord purifié une grande quantité de permanganate commercial; après l'avoir fait dissoudre dans assez d'eau bouillante pour pouvoir le filtrer sur l'amiante, j'ai concentré dans le vide la solution (acidifiée d'un trentième environ d'acide azotique pur), et j'ai fait cristalliser de manière à recueillir 110 grammes sur près de 800. J'ai continué les cristallisations par 100 ou 150 grammes. J'ai admis la pureté des premiers cristaux, surtout en me fondant sur le caractère suivant : Lorsqu'on décompose du permanganate en y versant du sulfite de soude, on arrive presque toujours avec le sel du commerce à une liqueur violette, puis brusquement verte aux derniers millièmes de sulfite; mais, après la purification dont je viens de parler, cet accident ne se présente plus.

Voici maintenant ce que j'ai observé :

1° *Action de la chaleur.* — La décomposition du permanganate a bien lieu vers + 240°, comme l'ont indiqué MM. Thenard. Jusque-là, je n'ai pas obtenu d'eau en faisant usage du sel pur, bien desséché à 100° dans le vide, ou même sans cet auxiliaire. A 240°, le sel décrépite très-faiblement; il peut donner une trace d'eau qui se colore fortement par les parcelles salines dont le dégagement d'oxygène opère la projection, et qu'il est nécessaire d'arrêter par un petit tampon d'amiante logé dans une ampoule soufflée près de l'orifice de départ du tube à gaz; mais cette trace n'a pas dépassé, *tout compris*, 27 milligrammes sur 6,298 qui auraient dû en perdre 356,5, *et d'eau pure*, si la formule Mn^2O^6HO,KO pouvait être vraie.

2° *Action de l'acide oxalique.* — Cette étude présente quelques difficultés. Sans entrer dans des détails, je me borne à dire que ce qui m'a paru le plus nécessaire, c'est de loger dans un tube bouché de 16 à 18 millimètres de diamètre une dizaine de grammes d'acide oxalique bien pur, le double d'eau distillée et environ 1,5 à 2 grammes de permanganate contenus

dans un plus petit tube tiré en entonnoir à la lampe. Avec ces dispositions, on peut conduire l'opération à terme sans explosions et sans trop grand dégagement d'eau. L'ensemble ordinaire des tubes à analyse organique donne très-commodément le poids de l'eau et de l'acide carbonique. Voici les résultats obtenus :

gr.			gr.		Calcul.
1,403	de permanganate ont donné. . .		1,949	CO^2 au lieu de	1,954
1,952	—	—	2,711	—	2,718
1,694	—	—	2,356	—	2,359

Ces nombres s'accordent aussi bien que possible avec la formule Mn^2O^7KO, et ne laissent, à mon avis, aucune réserve en faveur des autres formules.

Nouvelle méthode de dosage des métaux ou des oxydes; par M. E. J. Maumené.

La difficulté principale du dosage des métaux à l'état d'oxydes, ou des oxydes eux-mêmes, résulte de la facilité avec laquelle les oxydes chauffés au rouge dans l'air prennent des degrés d'oxydation très-divers et incertains. Le cuivre, par exemple, dosé à l'état d'oxyde, peut offrir du Cu^2O presque pur s'il a été calciné à une haute température et refroidi brusquement, ou du CuO, très-exactement représenté par cette formule, s'il est refroidi lentement et s'il a conservé l'état de division moléculaire où il existe quand on ne l'a pas mis en fusion.

Un même poids d'oxyde P peut donc contenir de 88-89 à 80 centièmes de métal, du premier au second de ces états extrêmes. En effet,

Dans le premier cas, on a. . . . $\frac{64}{72}=\frac{8}{9}=88,89$ de cuivre.

Et dans le second. . . . . $\frac{32}{40}=\frac{4}{5}=80,00$ —

On résout souvent la difficulté en réduisant dans l'hydrogène un poids connu de l'oxyde qui a servi au dosage; mais cette opération n'est pas sans difficulté, la conservation du cuivre est délicate et l'opération assez longue; le poids du

métal étant le plus faible de tous ceux qui pourraient servir à son dosage, la moindre erreur entraîne toutes les suites qu'elle comporte.

Il est facile de se mettre à l'abri de ces difficultés : l'oxyde, aussitôt calciné jusqu'à la destruction du filtre, est arrosé d'un petit excès d'acide sulfurique et chauffé avec les soins convenables pour l'amener à l'état $MO.SO^3$, ce qui est très-facile, et il ne s'agit plus que d'avoir le poids exact du sulfate; alors se présente une difficulté nouvelle. En général, le sulfate pulvérulent attire assez énergiquement l'eau de l'atmosphère pour rendre la détermination délicate; on peut toutefois le peser sans autre précaution, avec le soin très-simple de prendre le poids aussitôt que le creuset est refroidi; mais, pour peu que ce soin paraisse difficile, on marche très-sûrement au but en ajoutant au sulfate encore chaud un poids connu d'acide stéarique (ou de paraffine, ou de toute autre matière grasse fusible et non volatile à 300° ou au moins 200).

Ce moyen si simple donne rapidement des résultats très-sûrs et concordant à moins d'un millième du métal.

Recherches sur les trichloracétates et leurs dérivés; par M. A. Clermont.

Trichloracétylurée. J'ai obtenu ce corps en faisant réagir l'acide phosphorique anhydre sur le trichloracétate d'urée, que j'ai précédemment décrit. Pour le préparer, on introduit dans une cornue bien sèche un mélange d'acide phosphorique anhydre et de trichloracétate d'urée desséché à une température de 40° environ; en chauffant le mélange des deux corps, la réaction commence à s'établir vers 100°, et vers 120° il distille un mélange qui se solidifie bientôt en une masse formée d'une foule de petits cristaux enchevêtrés; on les fait dissoudre à chaud dans l'alcool à 90 degrés, qui les abandonne par refroidissement sous forme de lamelles micacées; ces cristaux, presque insolubles dans l'eau bouillante, le sont complétement dans l'eau froide. La trichloracétylurée chauffée rapidement dans un matras d'essayeur subit un commencement de décom-

position, mais se sublime en majeure partie sur les parois froides du tube en lamelles très-légères et très-brillantes, rappelant la naphtaline.

La trichloracétylurée peut aussi être obtenue en mélangeant à équivalents égaux le chlorure de trichloracétyle et l'urée préalablement desséchée; en chauffant légèrement le mélange des deux corps, la masse devient le siége d'une vive réaction accusée surtout par un abondant dégagement d'acide chlorhydrique, se ralentissant plus tard, et demandant ensuite pour être achevée l'application d'une douce chaleur. On lave à l'eau le corps blanc qui en résulte, on le dessèche à basse température, et on le dissout dans l'alcool à 90 degrés bouillant; la solution alcoolique laisse déposer les lamelles dont il vient d'être parlé plus haut; l'azotate mercurique et l'azotate d'argent ne précipitent pas la trichloracétylurée.

Sa composition répond à la formule $C^6H^3Cl^3Az^2O^4$.

Sur les alcools contenus dans les eaux sures des amidonniers et dans les produits de la fermentation butyrique du glucose; par M. G. Bouchardat.

120 litres d'eaux sures d'amidonnier, à la suite d'une série de distillations dans lesquelles on recueillait chaque fois le quart du liquide, m'ont fourni 490 grammes d'un produit neutre insoluble dans l'eau saturée de carbonate de potasse. Ce produit avait été préalablement purifié de petites quantités de divers éthers par une ébullition au contact de la soude caustique. Il présente une odeur alcoolique spéciale, une saveur brûlante; il se dissout en toutes proportions dans l'eau. A froid, il se mélange aux solutions saturées de chlorure de calcium, et, par la plus faible élévation de température, la liqueur se trouble et se sépare en deux couches, propriété caractéristique de l'alcool isopropylique, et qui n'appartient ni à l'alcool propylique normal, ni à l'alcool butylique de fermentation, lorsqu'ils sont purs. Mais, lorsqu'on sépare par la distillation le mélange primitif de ces alcools en diverses fractions, les produits ainsi obtenus perdent la propriété de former à

froid une liqueur homogène avec les solutions de chlorure de calcium, se séparant en deux couches par l'action de la chaleur. Enfin, ni le produit brut, ni les produits obtenus par la distillation fractionnée, bouillant à différentes températures, n'agissent sur la lumière polarisée.

La méthode des distillations fractionnées est insuffisante pour amener la séparation de ce mélange en produits purs, soit qu'on l'applique au mélange d'alcools parfaitement desséchés au moyen du sodium, soit qu'on l'applique aux éthers acétiques. Après quinze fractionnements, on sépare ces derniers en deux produits principaux, l'un pesant 110 grammes, et bouillant de 73 à 80° : sa composition répond sensiblement à celle de l'acétate d'éthyle; le second, le plus abondant, pesant 430 grammes, passe entièrement de 100 à 102°; ce produit renferme d'après l'analyse, 57,1 p. 100 d'acide acétique combiné $C^4H^4O^4$, nombre intermédiaire entre celui qui correspond à la composition de l'éther butylacétique et l'éther propylacétique.

L'oxydation des alcools par le bichromate de potasse et l'acide sulfurique fournit des indications précises. J'ai oxydé séparément les mélanges d'alcool, de beaucoup les plus abondants, passant de 87 à 89°, et celui passant de 98 à 99°, qui est le dernier et renferme 132 grammes sur 350, qui restent après toutes les manipulations précédentes. Quant aux mélanges à points d'ébullition inférieurs à 87°, ils sont formés en majeure partie d'alcool ordinaire. Les produits volatils avant 100°, obtenus par l'action de l'acide chromique, ont été mis en contact avec un excès d'oxyde d'argent humide et récemment préparé, pour transformer les aldéhydes en acides correspondants, tandis que l'acétone provenant de l'oxydation de l'alcool isopropylique et les composés analogues, s'il y en avait eu, seraient restés inaltérés.

Dans aucun cas, je n'ai observé la production de l'acétone ou de ses homologues supérieurs; les produits neutres ayant échappé à l'action successive de l'acide chromique et de l'oxyde d'argent sont formés d'alcools semblables au produit primitif, renfermant une certaine quantité d'éthers; traités de nouveau par les mêmes agents oxydants, ils donnent des produits identiques.

Les acides formés ont été analysés et séparés les uns des autres à l'état de sels de baryte que l'on a purifiés par des cristallisations successives. Dans les deux séries d'expériences, le propionate de baryte forme la portion la plus abondante et cristallise facilement; il a été caractérisé par la mesure des angles de ses cristaux et par l'analyse; les autres sels sont formés d'acétate et de butyrate difficilement séparables, mais que l'on a caractérisés par les propriétés très-distinctes des deux acides.

Ainsi l'eau sure des amidonniers renferme de l'alcool ordinaire, de l'alcool propylique normal fournissant par oxydation de l'acide propionique et de l'alcool butylique; il ne contient pas d'alcool isopropylique; la proportion d'alcool propionique paraît être supérieure au tiers de la masse totale. Enfin cet alcool semble ne pas avoir d'action sur la lumière polarisée, contrairement à ce qui a lieu pour l'alcool propylique normal de la fermentation alcoolique.

Les produits alcooliques formés pendant la fermentation butyrique de la glucose présentent les mêmes propriétés que les précédents; ils sont formés par les mêmes produits; l'alcool ordinaire y est seulement en proportion plus grande, mais ils ne fournissent pas d'acétone par l'oxydation : ils ne renferment donc pas d'alcool isopropylique.

Note sur le dosage de la chaux dans les eaux météoriques;

Par M. H. Marié-Davy.

L'Observatoire de Montsouris soumet les eaux météoriques à un examen régulier. On y emploie les procédés volumétriques qui présentent un degré suffisant de précision. Pour le dosage de la chaux, le permanganate de potasse nous a donné de bons résultats, et nous nous proposons de l'adopter d'une manière courante.

Les liqueurs employées sont une dissolution de chlorure de calcium, une dissolution d'oxalate d'ammoniaque et une dissolution de permanganate de potasse.

Titrage des liqueurs. — La liqueur calcique a été obtenue en

faisant dissoudre 1gr,786 de carbonate de chaux pur dans 1 litre d'eau distillée aiguisée d'acide chlorhydrique pur. Chaque centimètre cube de la dissolution renferme 1 milligramme de chaux : c'est la liqueur type.

La liqueur oxalique contient par litre 16gr,429 d'oxalate d'ammoniaque. Pour l'usage ordinaire, cette liqueur est étendue de 20 fois d'eau. Si l'oxalate était neutre, chaque centimètre cube de la liqueur étendue précipiterait 0mg,25 de chaux et absorberait 0mg,0714 d'oxygène pour transformer l'acide oxalique en acide carbonique. Il est nécessaire de la titrer.

La liqueur manganique renferme 0mg,062 de permanganate de potasse par litre environ.

J'ai versé dans un verre 20 centimètres cubes de la dissolution de chaux et 81 centimètres cubes de dissolution oxalique étendue pour être sûr d'en avoir un excès.

D'autre part, j'ai versé dans un petit ballon 20 centimètres cubes d'eau distillée additionnée de quatre gouttes d'acide chlorhydrique. J'ai chauffé jusqu'à l'apparition des premières bulles; puis j'ai versé goutte à goutte le permanganate jusqu'à l'apparition persistante de la teinte violette sensible. La liqueur employée a été de 0cc,60 : c'est la correction de la teinte. 20 centimètres cubes d'eau distillée additionnée de 1 dixième de la liqueur oxalique et de quatre gouttes d'acide chlorhydrique, ayant été traités de la même façon, ont décoloré 14cc,05 de la liqueur manganique, correction faite de la teinte. Chaque centimètre cube de la liqueur oxalique décolore donc 7cc,02 de la dissolution de permanganate. La moyenne donne 7 centimètres cubes. Ce nombre a besoin d'être vérifié de temps en temps.

Le précipité d'oxalate de chaux étant complet, le liquide clair surnageant a été décanté; 15, 20 et 30 centimètres cubes de ce liquide ont été successivement traités comme précédemment. Les volumes de liqueur manganique décolorée ont été 0cc,66, 0cc,65, 0cc,66 par centimètre cube d'eau. Les 101 centimètres cubes de la liqueur totale en auraient donc décoloré 66cc,66. D'un autre côté, les 81 centimètres cubes de la liqueur oxalique employée en auraient décoloré $81 \times 7,0 = 567,0$. La quantité d'acide oxalique enlevé par les 20 milligrammes de chaux en aurait donc décoloré 500cc,3 ; d'où je conclus :

1° Que chaque centimètre cube de la liqueur oxalique précipiterait $0^{mg},28$ au lieu de $0^{mg},25$ de chaux et absorberait $0^{mg},08$ au lieu de $0^{mg},0714$ d'oxygène;

2° Que chaque centimètre cube de la liqueur manganique correspond à $0^{mg},040$ de chaux et à $0^{mg},0114$ d'oxygène.

Emploi des liqueurs. — J'en citerai un exemple :

20 centimètres cubes d'eau prise au robinet du laboratoire de Montsouris ont été additionnés de quatre gouttes d'acide chlorhydrique, chauffés et traités par la liqueur manganique :

Liqueur décolorée. . . . . . $1^{cc},07$
Correction pour la teinte. . 0,60 Différence.. . 0,47
Oxygène absorbé par la matière combustible. . $0^{mg},00536$
Pour 1 litre d'eau. . . . . $0^{mg},268$

100 centimètres cubes de la même eau ont reçu 20 centimètres cubes de la liqueur oxalique; total 120.

20 centimètres cubes de l'eau décantée, additionnés de quatre gouttes d'acide chlorhydrique, ont été traités par la liqueur manganique :

Liqueur décolorée. . . . . . $2^{cc},10$
Correction pour la teinte. . 0,60 Différence. . 1,50
Correction pour la matière combustible. $0,47 \times \frac{20}{24} = 0,39$
Différence. 1,11

Pour les 120 centimètres cubes, $6^{cc},7$ correspondant à $0^{mg},27$ de chaux :

Chaux correspondant aux 20 centimètres de liqueur oxalique. 5,60
Chaux précipitée 5,33
Chaux contenue dans 1 litre d'eau. 53,3

Sur une propriété nouvelle du rhodium métallique; par MM. H. Sainte-Claire Deville et H. Debray.

Nous avons constaté depuis longtemps, en employant le zinc comme dissolvant des métaux du platine, que les matières pulvérulentes et métalliques obtenues après la séparation du zinc par les acides avaient des propriétés singulières que nous avons étudiées avec soin.

De même, quand on précipite le rhodium et l'iridium de leurs dissolutions par l'acide formique ou l'alcool, les poudres métalliques très-divisées ont des propriétés curieuses dont

nous ne dirons que quelques mots pour prendre date. Dérangés de nos études par la nécessité de préparer de grandes quantités (27 kilog.) d'iridium pur pour le mètre international, obligés de séparer les unes des autres les matières précieuses dont nous avons eu la disposition en cette circonstance, nous désirons nous réserver la possibilité de compléter les recherches très-laborieuses dont nous donnons ici quelques résultats.

Le rhodium, dans l'état particulier qui nous occupe, décompose avec dégagement de chaleur l'acide formique et le réduit à des éléments plus simples, hydrogène et acide carbonique. Cette action continue presque indéfiniment.

Nous ne dirons rien du phénomène calorifique que nous mesurons en ce moment et dont le résultat ne peut que confirmer les belles et classiques découvertes de M. Berthelot sur ce corps explosif si remarquable ; d'ailleurs le phénomène calorifique est lui-même fort compliqué. Nous l'analyserons de notre mieux avec le calorimètre.

A une température assez supérieure à la température ordinaire, le rhodium pulvérulent transforme l'alcool au contact des alcalis : il se dégage de l'hydrogène et par conséquent il se forme de l'acétate alcalin au sein d'une liqueur même très-étendue.

Ce qui rattache ces faits aux faits si intéressants qui ont été publiés par M. Gernez et qu'il expose encore aujourd'hui, c'est cette circonstance.

Quand l'action du rhodium sur l'acide formique tend à s'affaiblir, il suffit de laver et de sécher le métal au contact de l'air pour que le phénomène de décomposition se reproduise avec son intensité primitive en dégageant des volumes égaux d'acide carbonique et d'hydrogène. C'est une analogie de plus entre les phénomènes de l'ébullition, qui cesse quand l'air ne détermine plus la production des bulles de vapeur, et les phénomènes de décomposition, l'acide carbonique et l'hydrogène se comportant alors comme une vapeur qui tend à sortir du liquide.

Le rhodium est donc un nouvel agent de transformation pour les composés chimiques, qui pourra, nous l'espérons, être utilisé. La température de ramollissement du cristal n'altère pas les propriétés de cette forme du rhodium.

Le platine et le palladium, préparés d'une manière semblable, ne produisent aucun effet sur l'acide formique. L'iridium et le ruthénium agissent comme le rhodium.

Sur un dédoublement de la fibrine du sang, d'où dérive une substance analogue à l'albumine ordinaire; par M. Arm. Gautier.

On sait depuis longtemps que la fibrine du sang, et spécialement celle que l'on retire du sang veineux, se dissout dans les solutions aqueuses de sel marin au dixième, pourvu qu'elle ne soit pas trop longtemps restée au contact de l'air qui l'oxyde. Cette solution salée présente quelques caractères qui avaient fait penser que la substance ainsi produite était intermédiaire à l'albumine et à la caséine. Comme la première, elle se coagule par la chaleur et les acides minéraux; comme la seconde, et contrairement à ce qui a lieu pour l'albumine ordinaire, elle se précipite par le sulfate de magnésie en poudre et par l'acide acétique étendu.

Je suis parvenu, par un moyen bien simple, à faire disparaître les réactions qui éloignaient cette substance de l'albumine, réactions qui tenaient à la présence du sel marin. Il suffit de soumettre longtemps à la dialyse la solution de fibrine salée, maintenue dans un bain froid, et mise à l'abri de toute putréfaction, grâce à une trace d'acide cyanhydrique. Dans ces conditions, on peut si bien priver la liqueur de son chlorure de sodium, qu'elle louchit à peine par le nitrate d'argent. On la concentre alors rapidement en séparant l'eau par la distillation dans le vide, à une température de 45° environ, et l'on obtient une solution neutre qui jouit de la plupart des propriétés de l'albumine ordinaire. Elle se coagule par la chaleur et les acides minéraux; elle est incoagulable par l'acide acétique étendu, elle se coagule par le sublimé corrosif comme l'albumine; mais, à l'inverse de cette dernière substance, elle ne donne de précipité ni par le sulfate de cuivre, ni par le nitrate d'argent. Cette substance possède, du reste, identiquement la composition centésimale de l'albumine pure.

Cette matière albuminoïde, dérivée de la fibrine, se coagule à la température de 61° et paraîtrait différer en ce point de l'albumine d'œuf, qui se coagule en majeure partie vers 73°; mais j'ai observé et publié déjà, en 1869, que le blanc d'œuf contient, outre deux principes incoagulables à chaud et de nature albuminoïde, deux albumines distinctes par leur pouvoir rotatoire et par leur point de coagulation : l'une qui devient insoluble vers 60-63°, l'autre vers 71-74°. La première a son pouvoir rotatoire de — 43°,2, la seconde de — 26° environ pour la lumière colorée par le sodium. M. Béchamp a aussi annoncé qu'il existait plusieurs albumines dans l'albumen d'œuf de poule. J'ai publié ces faits plusieurs années avant M. Béchamp, et l'auteur n'eu fait aucune mention, soit qu'il les ait ignorés, soit qu'il ait cru devoir se dispenser, en cette occasion, de suivre les règles dont il a réclamé si souvent l'observance. La matière coagulable dérivée de la fibrine serait, au point de vue de son point de coagulation, très-analogue à cette albumine d'œuf de poule qui se coagule, la première vers 62° et qui, d'après mes expériences, représente le sixième à peu près de l'albumine coagulable du blanc d'œuf.

La substance précédente n'est pas la seule qui se forme par l'action du chlorure de sodium sur la fibrine. Si l'on élimine, en effet, par la chaleur la substance précédente, il reste dans la liqueur une très-notable quantité d'une matière incoagulable par la chaleur et l'acide acétique, précipitable par le molybdate acide d'ammoniaque, et que l'on peut extraire en exposant la liqueur à siccité dans le vide. Cette substance donne des cendres riches en phosphate de chaux et de magnésie, et représente le second terme du dédoublement de la fibrine par le sel marin.

Note sur un calcul intestinal d'esturgeon ; par MM. Delachanal et Mermet.

Ce calcul, rapporté d'Astrakan par M. Boutin, avait été trouvé accompagné de deux autres semblables dans le même esturgeon. Il pèse 150 grammes et se compose de cristaux ac-

colés rayonnant d'un centre commun. La coupe du calcul montre qu'il s'est formé par couches concentriques.

Il renferme pour 100, assez exactement, 84 du phosphate bibasique à 2 équivalents d'eau, qui se rencontre si souvent dans les calculs intestinaux, et 15 de matière organique, avec quelques traces d'acide sulfurique, de chaux, de magnésie, d'alumine et d'oxyde de fer.

Mais ce qui mérite d'être remarqué, au point de vue de la composition des eaux de la mer Caspienne et de celles du Volga ou de ses autres affluents, c'est la présence de la lithine, en quantité notable dans ce calcul, où l'on a pu non-seulement reconnaître cette base au spectroscope, mais la doser.

On a trouvé 0,0008 de lithine, représentant par conséquent en phosphate de lithine plus d'un millième du poids du calcul.

Sur la décomposition des matières albuminoïdes dans le vide; par MM. Grehant et Modrzejewski. — On a chauffé d'abord 100 centimètres cubes de sang de chien défibriné dans un récipient vide (ballon à long col enveloppé d'un manchon traversé par un courant d'eau froide); les gaz normalement contenus dans le sang furent extraits complétement à l'aide d'une pompe à mercure, puis la température du bain d'eau dans lequel le ballon était immergé, fut maintenue de 45 à 52°; le lendemain on put recueillir plusieurs cloches de gaz, et l'on fit de nouveau le vide absolu; le surlendemain, on obtint encore du gaz; l'expérience dura quatre jours. Ces gaz, dosés par les méthodes ordinaires, se composaient, sur 111 centimètres cubes, de 61,4 d'acide carbonique, 44,2 d'hydrogène et 5,8 d'azote.

Une autre expérience semblable, continuée pendant vingt et un jours, a donné, pour 100 centimètres cubes de sang, un volume de gaz égal à 1,603 centimètres cubes, composé de 1,506 d'acide carbonique, 70,4 d'hydrogène et 20,6 d'azote.

Le sérum chauffé à 45° pendant trente-six jours, a fourni un mélange des trois gaz exactement comme le sang lui-même. Le sérum retiré du récipient n'était pas putréfié.

Les auteurs étudient maintenant ces phénomènes de dédoublement en agissant sur les diverses substances albuminoïdes. Ils ont déja reconnu qu'en chauffant dans un tube pendant treize jours, à 45°, 100 centimètres cubes de blancs d'œuf, il s'est produit 179^{cc},6 d'acide carbonique, 70,6 d'hydrogène et 6,2 d'azote. Ils ont également constaté la présence de l'acide sulfhydrique.

Recherches expérimentales sur l'acide sulfurique bihydraté; par MM. Is. Pierre et Puchot. — Lorsque dans un bain à 5 ou 6° au-dessous de zéro, on place un flacon muni d'un thermomètre et contenant de l'acide sulfurique bihydraté, on voit ordinairement ce dernier prendre la température de 7°,5 et donner naissance à des cristaux de plus en plus abondants. La température de l'acide reste stationnaire, tandis que celle du bain extérieur s'élève progressivement. C'est que l'acide, en se solidifiant, dégage une quantité assez considérable de chaleur latente. La température du bain ne peut commencer à s'abaisser que lorsque la totalité du liquide étant solidifiée, les cristaux eux-mêmes se refroidissent. Les auteurs ont pu conserver pendant quarante-huit heures dans un bain d'eau à la température de 8 à 9°, de l'acide SO^3, 2HO cristallisé. C'est à 7°,5 qu'a lieu la fusion de cet acide.

La forme cristalline de l'acide SO^3, 2HO paraît être le prisme rhomboïdal oblique.

Cet acide constitue avec la glace un mélange réfrigérant plus énergique que l'acide sulfurique ordinaire mêlé avec de la neige ou de la glace pilée. En effet, un mélange de 800 grammes de glace pilée et de 300 grammes d'acide cristallisé abaisse la température à — 26°,25. Avec l'acide liquide employé dans les mêmes rapports, l'abaissement de la température n'a été que de — 19°,5.

Sous l'influence d'un refroidissement suffisant, l'acide sulfurique ordinaire, affaibli, mais ne contenant pas encore deux équivalents d'eau, peut se dédoubler en acide bihydraté cristallisé et en acide plus concentré, mais il est difficile d'obtenir par cristallisation la concentration de l'acide plus faible.

Sur les dérivés bromés de l'acide pyruvique; par M. GRIMAUX (1). — M. Wislicenus a déjà obtenu avec le brome et l'acide pyruvique un produit d'addition, l'acide *dibromolactique* $C^3H^4Br^2O^3$, et M. Wichelhaus a préparé un *acide dibromopyruvique* $C^3H^2Br^2O^3$. Pour produire cet acide, M. Grimaux ajoute peu à peu à 20 grammes d'acide pyruvique, étendu de 20 grammes d'eau, 40 grammes de brome. Il se forme quelques cristaux d'acide tribromé ; après vingt-quatre heures, on décante les eaux mères et on les concentre au bain-marie à consistance sirupeuse. Le sirop se prend en une masse dure et cristalline que l'on comprime énergiquement. Pour purifier l'acide, on le dissout dans l'eau et l'on abandonne la solution à l'évaporotion dans le vide. Au bout de quelques jours elle donne de grandes lames rhomboïdales transparentes, présentant tous les caractères de l'acide pyruvique dibromé de M. Wichelaus.

L'*acide tribromopyruvique* $C^3HBr^3O^3$ se prépare en employant 80 grammes de brome pour 20 grammes d'acide pyruvique bouillant de 130 à 170°. Quand tout le brome a été ajouté, on refroidit rapidement la solution colorée en rouge et l'on filtre les cristaux sur l'amiante. On les purifie ensuite en les dissolvant dans l'eau, à chaud, et en filtrant la liqueur qui se prend en une masse blanche nacrée, formée de fines aiguilles réunies en lamelles légères et présentant l'aspect de la naphtaline.

L'acide lactique traité par le brome fournit le même acide pyruvique tribromé.

L'acide tribromopyruvique cristallise en lamelles nacrées contenant deux molécules d'eau qu'il perd à 100°. Il fond à 104°, est peu soluble dans l'eau froide, très-soluble dans l'eau chaude, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il se dédouble, à chaud,

(1) On prépare l'acide *pyruvique* ou acide *pyroracémique*, en chauffant l'acide tartrique dans une cornue de verre à la température d'environ 300°, en rectifiant le produit obtenu et en recueillant ce qui passe entre 165 et 170°. L'acide tartrique $C^4H^6O^6$ se transforme par la distillation sèche, en acide pyruvique, $C^3H^4O^3$ et en acide carbonique CO^2. L'acide pyruvique est un liquide faiblement coloré en jaune, soluble en toutes proportions, dans l'eau, l'alcool et l'éther.

en solution aqueuse, en bromoforme et en acide oxalique. Quelques gouttes d'ammoniaque ou d'acétate de plomb produisent du bromoforme. Ses solutions réduisent à l'ébullition le chlorure d'or, l'azotate d'argent ammoniacal et le bichlorure de mercure qui passe à l'état de protochlorure.

M. Wichelaus considère l'acide pyruvique comme un acide acétonique, $CH^3—CO—CO^2H$; l'acide pyruvique tribromé serait représenté par la formule $CBr^3—CO—CO^2H$.

Sur le tétraiodure de carbone; par M. Gustavson. — M. Gustavson a préparé ce composé en faisant réagir l'iodure d'aluminium sur le tétrachlorure de carbone. Cette réaction est extrêmement vive. Chaque goutte de tétrachlorure qui tombe sur l'iodure produit une sorte d'explosion, et en même temps l'iode libre se sépare en masse.

Pour rendre la réaction moins énergique, on ajoute goutte à goutte, autant que possible à l'abri de l'air, à une solution saturée d'iodure d'aluminium dans le sulfure de carbone refroidi à zéro, du tétrachlorure de carbone mélangé à un volume égal de sulfure de carbone.

On sépare ensuite le liquide du dépôt formé qui ne semble être que du chlorure d'aluminium. On lave à l'eau le liquide décanté et on le distille, en évitant encore le contact de l'air. Après avoir chassé le sulfure de carbone au bain-marie, on obtient un dépôt grenu cristallin, de la couleur de l'iode; on y fait passer un courant d'acide carbonique sec, pour enlever les dernières traces de sulfure de carbone, on le lave ensuite, d'abord avec une solution de bisulfite de soude, puis avec de l'eau, et l'on sèche à l'air les cristaux obtenus. Ce corps, d'un rouge foncé, est le tétraïodure de carbone presque pur. Pour le purifier, on le fait dissoudre de nouveau dans du sulfure de carbone à l'abri de l'air, et on le fait cristalliser en refroidissant la solution dans des tubes scellés. On décante et l'on fait passer sur les cristaux un courant d'acide carbonique sec. Les analyses ont donné les résultats suivants :

		Calculé.
C.	12	2,3
I^4.	508	97,7
	520	100,0

Le tétraïodure de carbone cristallisé est d'un rouge foncé. Les cristaux sont des octaèdres.

Sa densité égale 4,32. Il se décompose à une température peu élevée, en dégageant de l'iode. L'air en agissant sur ce corps, produit une quantité notable d'acide carbonique. Le chlore et le brome le transforment en tétrachlorure ou en tétrabromure de carbone. Avec l'acide iodhydrique faible il se produit de l'iodoforme et il se dépose de l'iode.

Méthode générale pour la transformation des alcools en éthers nitriques; par M. Champion. — Cette méthode permet d'opérer à la température ordinaire et sur des quantités considérables d'alcool : elle est fondée sur l'action réciproque du mélange nitrosulfurique et des combinaisons sulfuriques des alcools, et comme cette action est progressive, elle ne donne lieu qu'à un faible dégagement de chaleur. Nous résumons ci-après les expériences les plus intéressantes de l'auteur.

Alcools méthylique et éthylique. — Si l'on introduit lentement un mélange d'acide sulfurique et d'alcool à 95 degrés dans l'acide nitrosulfurique formé de 2 d'acide sulfurique ordinaire et de 1 d'acide nitrique à 48 degrés, le liquide se trouble après une demi-heure et l'éther vient surnager à la surface. On le décante ensuite.

Alcools butylique, amylique et caprilique. — La réaction a lieu presque immédiatement avec l'acide nitrosulfurique composé de 1 d'acide nitrique ordinaire et de 3 d'acide sulfurique.

Alcools cétylique, cérylique et mélissique. — On dissout ces alcools dans l'éther qu'on laisse évaporer à une basse température, on les broie ensuite avec l'acide sulfurique et l'on introduit la pâte ainsi obtenue dans l'acide nitrosulfurique, en agitant vivement. Après un contact de vingt-quatre heures, on verse le produit dans un excès d'eau, on le lave et on le purifie par des cristallisations répétées dans l'éther et dans l'alcool. L'aspect de ces composés nitrés rappelle les alcools qui leur ont donné naissance. Voici les formules du nitrate de céryle et du nitrate de myricyle :

Nitrate de céryle, $C^{54}H^{53},AzO^{6}$, point de fusion 76°.

Nitrate de myricyle, $C^{60}H^{61},AzO^{6}$, point de fusion 61°.

Glycol ordinaire. — La réaction n'est complète qu'après plusieurs heures.

Préparation industrielle de la nitroglycérine. — On ajoute de l'acide sulfurique ordinaire à la glycérine et, après le refroidissement, le liquide est versé dans un léger excès d'acide nitrosulfurique. Il se produit peu à peu des gouttelettes huileuses qui se rassemblent; l'action se continue pendant vingt-quatre heures. En suivant ce mode de préparation, il est utile de décanter souvent la nitroglycérine formée, afin d'éviter sa décomposition. Le rendement est inférieur à celui que donne l'introduction directe de la glycérine normale.

Cette méthode s'applique également à la préparation des éthers nitriques de l'*érythrite,* de la *mannite* et de la *dulcite.*

Sur le phénylallyle; par M. Radriszewski. — L'auteur a fait voir dans une note précédente que le phényléthyle, chauffé dans un bain d'huile de 140 à 150° et traité ensuite par le brome, se transforme, d'après la quantité du brome employé, en phényléthyle monobromé ou en bibromure de styrolène. Il a essayé, depuis, comment se comporteraient, dans des conditions analogues, les homologues du phényléthyle.

Le phénylpropyle que l'auteur représente par la formule $C^6H^5CH^2$, CH^2, CH^3, et que l'on obtient par l'action du sodium sur la benzine bromée mélangée avec du bromure de propyle normal et de l'éther sec, a été chauffé au bain d'huile de 150-160° et traité par la vapeur de brome. La réaction est vive et il se dégage de l'acide bromhydrique. On obtient ainsi un liquide assez mobile qui, soumis à la distillation, dégage des torrents d'acide bromhydrique. Ce liquide, distillé trois fois, est ensuite soumis à la distillation fractionnée et l'on recueille celui qui bout d'une manière constante à 164 ou 165°.

Le phénylallyle est un liquide limpide, mobile, d'une odeur particulière, fraîche et piquante. Il bout à 164°,5 ou 165°,5. Sa densité égale, à 16°,0,924. La densité de sa vapeur est de 4,01. Il se combine facilement avec le brome. Le bibromure qui se forme cristallise dans l'alcool en longues aiguilles soyeuses, d'une blancheur parfaite et d'un éclat remarquable. Il fond

à 65-66°. L'analyse lui assigne la formule $C^6H^5C^6H^5Br^2$. On obtient le même corps avec le phénylpropyle et le brome.

Sur les combinaisons de l'acide arsénique et de l'acide molybdique; par M. DEBRAY. — M. Debray a montré, il y a quelques années, que l'acide phosphorique s'unissait à l'acide molybdique dans la proportion de 1 équivalent du premier pour 20 du second, pour former un acide jaune, soluble dans l'eau, qui précipite la potasse et l'ammoniaque de leurs dissolutions acides. Le sel ammoniacal jaune $3AzH^4O, PhO^5 20MoO^3$ est le précipité bien connu à l'aide duquel on reconnaît ou l'on dose même l'acide phosphorique. L'acide arsénique forme avec l'acide molybdique des combinaisons analogues aussi bien définies. Le précipité jaune obtenu par H. Rose, en ajoutant de l'acide arsénique au molybdate d'ammoniaque, en solution azotique, est, d'après les nouvelles recherches de M. Debray, le sel ammoniacal d'un acide jaune complexe résultant, comme son correspondant, de la combinaison de 1 équivalent d'acide arsénique avec 20 équivalents d'acide molybdique :

$$3AzH^4O, AsO^5, 20MoO^3.$$

Pour retirer de ce sel l'acide arsénio-molybdique jaune, on le fait bouillir avec de l'eau régale qui détruit l'ammoniaque; mais cette méthode, qui permet de préparer si facilement l'acide phospho-molybdique, est moins commode pour l'acide arsénio-molybdique jaune; aussi son étude est-elle encore bien incomplète. Il cristallise en prismes doublement obliques qui retiennent toujours une quantité notable d'acide azotique.

L'acide arsénio-molybdique blanc a pour formule $AsO^5, 6MoO^3, 16HO$. On le prépare avec le molybdate d'ammoniaque blanc; il suffit de faire bouillir ce sel avec de l'eau régale, ce qui donne d'abord le précipité jaune d'arsénio-molybdate d'ammoniaque; mais ce précipité disparaît, et l'on obtient une dissolution que l'on peut évaporer sans précaution jusqu'à consistance sirupeuse : on achève l'évaporation dans l'air bien desséché; l'acide blanc se dépose alors en prismes rhomboïdaux droits volumineux. Si la dissolution contient un excès d'acide

azotique, les cristaux deviennent opaques, mais ils conservent leur transparence quand on les fait cristalliser dans l'eau pure. Cet acide est parfaitement stable en présence des acides; il s'unit aux bases sans se dédoubler; quand on le neutralise par un alcali, on obtient un précipité gélatineux blanc.

L'auteur a étudié le sel ammoniacal, AzH^4O, AsO^5, $6MoO^3$, $4HO$, et le sel de soude, NaO, AsO^5, $6MoO^3$, $12HO$.

Action de l'urée sulfurée et du bisulfure de carbone sur l'urée argentique; par M. Ponomareff. — L'*urée sulfurée* $CSAz^2H^4$ est de l'urée dans laquelle un atome d'oxygène est remplacé par un atome de soufre. Dans l'*urée argentique* $COAz^2H^2Ag^2$, deux atomes d'hydrogène de l'urée sont remplacés par deux atomes d'argent.

L'urée argentique réagit sur l'urée sulfurée en solution aqueuse presque instantanément avec formation de sulfure d'argent. La solution filtrée a donné par l'évaporation des cristaux prismatiques ressemblant beaucoup à ceux de l'urée, mais qui n'étaient pas homogènes; leur solution aqueuse précipitait en jaune par le nitrate d'argent ammoniacal. Après avoir été lavés à l'éther absolu et recristallisés dans l'alcool, ces cristaux ne donnaient plus de précipité par le nitrate d'argent et présentaient les caractères de l'urée.

La solution éthérée a laissé déposer, après évaporation, des cristaux de cyanamide hygroscopiques fusibles à 40°: leur solution aqueuse a donné avec l'azotate d'argent un précipité jaune de cyanamide argentique, qui augmente par l'addition d'ammoniaque. La réaction entre l'urée sulfurée et l'urée argentique peut être représentée par l'équation suivante:

$$\underset{\text{Urée argentique.}}{COAz^2, H^2Ag^2} + \underset{\text{Urée sulfurée.}}{CSAz^2H^4} = \underset{\text{Sulfure d'argent.}}{Ag^2S} + \underset{\text{Urée}}{COAz^2, H^4} + \underset{\text{Cyanamide.}}{CAz^2H^2}.$$

En traitant par du bisulfure de carbone la poudre blanche d'urée argentique, tenue en suspension dans de l'eau, et en agitant continuellement, on obtient un précipité de sulfure d'argent qui augmente peu à peu. Les résultats de la réaction sont de l'urée et de l'oxysulfure de carbone.

$$COAz^2H^2Ag^2 + CS^2 + H^2O = Ag^2S + COS + COAz^2H^4.$$

La réaction se passe uniquement en présence de l'eau; on ne peut donc pas supposer, suivant l'auteur, la formation d'un produit intermédiaire décomposable par l'eau.

Extrait d'un rapport de M. Dumas sur le mémoire de M. Cauvy concernant les moyens de préserver les vignes de l'invasion du Phylloxera. — Le móyen proposé par M. Cauvy, professeur à l'École supérieure de pharmacie de Montpellier, consiste à déchausser le cep, en écartant la terre qui l'entoure, à râcler sa surface depuis la naissance des branches jusqu'au fond du trou, de manière à la débarrasser des vieilles écorces et à l'enduire de goudron de houille ou coaltar liquéfié par la chaleur. La terre étant tassée et battue à 20 centimètres autour du cep, on passe sur sa surface une couche de ce même goudron et surtout autour de la ligne de séparation de la terre et de la souche. Enfin on arrose le sol de la cavité avec 2 litres d'eau ammoniacale du gaz, et l'on remet pardessus, la terre qui en avait été retirée en déchaussant le cep.

Ainsi traitée, la vigne de M. Cauvy a résisté au milieu de vignobles en voie de destruction, et se distingue de toutes celles du voisinage par la teinte verte de son feuillage.

Il conviendra aussi de garnir le pied de chaque cep d'une bonne couche de sable.

L'auteur recommande l'emploi d'une couche de béton formant collerette auteur du cep. Lorsque le mortier est solide, on remplit cette cuvette de goudron de houille.

Le mémoire de M. Cauvy sera inséré dans le *Recueil des savants étrangers*. P.

REVUE PHARMACEUTIQUE.

Sur la préparation des crayons de nitrate d'argent; par M. Bouilhon. — Le commerce des produits chimiques fournit des crayons de nitrate d'argent de couleur et de composition fort variables. On en rencontre de noirs, qui renferment

de l'oxyde de cuivre; de gris, parce que le sel a été décomposé en partie pendant la fusion, et qu'il s'est produit de l'argent métallique; de bleuâtres, parce qu'on s'est servi d'acide nitrique ordinaire pour dissoudre l'argent et qu'il y a eu formation d'une petite quantité de chlorure d'argent, sur lequel la lumière a agi. Ces crayons sont généralement très-friables, inconvénient très-grave lorsque le médecin doit en porter l'action dans la gorge, par exemple, car ils risquent de se briser sous le moindre effort.

Pour obtenir de bons crayons de nitrate d'argent, voici le procédé que M. Bouilhon conseille de suivre : On met dans une capsule de porcelaine d'une capacité suffisante une vingtaine de grammes de nitrate d'argent pur, cristallisé ou fondu, 5 ou 6 grammes d'eau distillée et environ 1 gramme d'acide nitrique pur. On place la capsule sur un foyer étroit afin de ne pas surchauffer les bords, ce qui aurait pour conséquence de décomposer une portion du nitrate et de noircir la masse. L'eau et l'acide s'évaporent, le sel se dessèche, et dès que le point de fusion est atteint, il commence à fondre. A ce moment il faut suivre l'opération avec beaucoup de soin, chauffer très-modérément, et même détacher des parois de la capsule, à l'aide d'une baguette de verre, les croûtes de sel desséché qui ne baignent pas le liquide. Dès que les trois quarts environ du nitrate sont en fusion, on coule immédiatement dans une lingotière de cuivre parfaitement nettoyée et ne contenant aucune matière organique. On obtient ainsi des crayons d'un blanc mat et d'une solidité irréprochable.

Les rognures et les débris de ceux qui manqués sont remis dans la capsule, soit seuls, soit avec de nouveau nitrate; on ajoute de l'eau distillée, de l'acide nitrique pur et l'on recommence une seconde opération, en ayant toujours la précaution de ne fondre qu'une portion du sel, afin de ne pas dépasser la température de son point de fusion et d'éviter de le rendre basique. (*Union pharm.*)

Sur un mode de dosage du bismuth; par MM. Buisson et Ferray. — La méthode de dosage du bismuth que proposent MM. Buisson et Ferray est basée sur la précipitation

complète du bismuth par l'acide iodique dans une liqueur acétique.

L'iodate de bismuth est une poudre blanche anhydre répondant à la formule $Bi^2O^3,3IO^5$ insoluble dans l'eau et les acides. L'acide acétique libre n'en dissout pas de traces.

Cette méthode, qui pourrait être applicable au dosage de tous les composés dans lesquels entre le bismuth, est employée surtout pour doser le bismuth contenu dans le sous-nitrate, ce sel étant l'objet de beaucoup de falsifications.

Le sous-nitrate de bismuth du commerce étant souvent mélangé d'oxychlorure qui n'a pas la même valeur en thérapeutique, il est important de pouvoir doser la quantité de sous-nitrate contenu dans le sel à essayer. On y parvient en opérant la solution du sous-nitrate dans l'acide acétique qui ne dissout pas l'oxychlorure, et qui, de plus, permet d'étendre les liqueurs sans avoir à craindre la précipitation partielle d'oxyde de bismuth par l'eau.

L'essai d'un sous-nitrate de bismuth se fait en dissolvant $0^{gr},50$ de sel dans quelques gouttes d'acide azotique et étendant d'une petite quantité d'eau; la liqueur est saturée par du bicarbonate de soude jusqu'à apparition d'un léger précipité permanent; le précipité est redissous par l'acide acétique en excès, de manière à empêcher, dans la suite, la précipitation partielle du bismuth par l'eau; la liqueur est alors portée à l'ébullition et filtrée pour séparer le fer et l'oxychlorure de bismuth qui peuvent s'y trouver.

A la liqueur filtrée on ajoute 25 centimètres cubes d'acide iodique et de l'eau, de manière à former 250 centimètres cubes. On agite bien, et, après un repos de quelques instants, on verse la liqueur sur un filtre sec.

A 100 centimètres cubes du liquide clair on ajoute de l'acide sulfurique étendu et de l'iodure de potassium, de manière à décomposer l'acide iodique non employé et à redissoudre l'iode mis en liberté, ce qu'on reconnaîtra facilement à ce que la liqueur ne laissera plus surnager de pellicules grisâtres d'iode.

Dans cette circonstance l'acide iodique avec l'iodure de potassium et l'acide sulfurique donne du sulfate de potasse et de l'iode, ainsi que l'indique l'équationsuivante :

$$IO^5 + 5KI + 5SO^2 = 5SO^3KO + 6I.$$

Dans la liqueur contenant l'iode, on verse, à l'aide d'une burette graduée en dixièmes de centimètre cube, une dissolution d'hyposulfite de soude jusqu'à disparition de la teinte jaune de l'iode.

La différence du titre obtenue en agissant sur de l'acide iodique seul et de l'acide iodique après précipitation préalable par un poids connu de bismuth pur, permet de calculer la quantité de bismuth contenue dans le composé à essayer. D'après les expériences de MM. Buisson et Ferray, 1 partie de sous-nitrate de bismuth contiendrait 0,6894 de bismuth.

Si le composé soumis à l'analyse contenait du plomb ou de la baryte, ils devront être éliminés au moyen d'un sulfate. Les réactifs employés doivent être exempts de chlorure, car l'oxychlorure de bismuth qui se formerait au contact de l'eau étant insoluble dans l'acide acétique, produirait une perte. L'iodure de potassium doit être exempt d'iodate de potasse.

La liqueur titrée d'acide iodique se prépare en dissolvant 30 grammes d'acide iodique cristallisé dans 1 litre d'eau distillée; on titre ensuite la liqueur avec du bismuth pur.

La solution d'iodure de potassium s'emploie saturée de sel.

La solution d'hyposulfite de soude est de bonne concentration lorsqu'il faut en employer de 30 à 40 centimètres cubes pour oxyder l'iode mis en liberté par 10 centimètres cubes d'acide iodique.

Sur la préparation de la cantharidine; par M. Galippe. — M. Galippe donne la préférence à l'éther acétique sur le chloroforme pour obtenir la cantharidine; voici comment il conseille d'opérer : On se sert d'un appareil à déplacement en verre, et de poudre très-fine de cantharides. Quand celle-ci est introduite dans l'appareil et modérément tassée, on la recouvre graduellement d'éther acétique jusqu'à ce que la masse tout entière en soit imbibée et qu'il se forme même une légère couche liquide à la surface. On laisse macérer en cet état au moins pendant vingt-quatre heures, puis ouvrant le robinet, on donne passage à l'éther qui est très-chargé de cantharidine et de matière verte. Ceci fait, le robinet étant fermé, on ajoute assez

d'éther acétique (une quantité sensiblement égale à celle qui s'est écoulée) pour recouvrir la poudre comme précédemment, et on laisse macérer de nouveau. On continue ainsi jusqu'à épuisement de la substance. En général les dernières portions d'éther acétique, lorsqu'on en emploie deux parties en poids pour une partie de poudre, coulent à peine colorées en vert.

Il y a avantage à maintenir l'appareil à une température supérieure à celle de l'atmosphère. C'est ainsi qu'ayant laissé l'appareil dans une étuve chauffée à 35° pendant tout le temps qu'a duré une opération, M. Galippe a obtenu une quantité de cantharidine supérieure à celle fournie par le traitement fait dans les conditions ordinaires de température.

Le liquide éthéré chargé de cantharidine et de matière verte est soumis à la distillation pour recueillir l'éther acétique. Celui-ci a généralement besoin d'être rectifié pour servir à une nouvelle opération.

Le produit abandonné par l'éther acétique est formé par des cristaux de cantharidine, en suspension dans une matière grasse verte; on laisse déposer ce mélange et l'on décante, les cristaux ayant gagné la partie inférieure du vase et s'y étant agglomérés. Il ne faut pas rejeter cette matière verte qui retient parfois de petits cristaux de cantharidine qu'elle abandonne au bout d'un certain temps.

Les cristaux de cantharidine encore imprégnés d'huile verte sont étendus en couches minces sur plusieurs doubles de papier à filtrer qui absorbe très-bien la matière grasse verte. Les cristaux sont ensuite lavés avec la plus petite quantité possible de sulfure de carbone. Pour les avoir complétement blancs, il suffit de les dissoudre dans l'éther acétique et de décolorer par le noir animal lavé, en ayant soin, pour chasser la dernière portion d'éther acétique chargé de cantharidine, de laver le noir avec une petite quantité d'éther acétique pur. Abandonné à l'évaporation spontanée, l'éther donne naissance à de magnifiques cristaux qui sont, d'après M. Jannetaz, des prismes obliques à base rhombe, et non des prismes droits à base rhomboïdale, comme le pense M. Lissonde. (*Journ. des cons. méd.*)

Pommade excitante.

Pommade de laurier.	15
Baume Nerval	30
Baume de fioraventi et essence de térébenthine āā.	5

Mêlez. A employer pour frictions. (*Union méd.*)

T. G.

De la préparation du vin de quinquina et du dosage des alcaloïdes qu'il contient; par M. Ferdinand VIGIER, pharmacien à Paris.

De nombreux travaux ont déjà été faits pour doser exactement les alcaloïdes que renferme le vin de quinquina. Presque tous les auteurs sont arrivés à des résultats différents. Que cela tienne à la diversité des procédés de préparation du vin de quinquina, aux modes de dosage des alcaloïdes, à la nature des quinquinas ou à celle des vins, il est certain que la question est encore loin d'être résolue. Aussi le but que je me suis proposé d'atteindre en publiant ces recherches est-il simplement d'arriver à améliorer la préparation de ce médicament.

Depuis longtemps dans mon officine, mon prédécesseur Guillemette, afin de mieux épuiser le quinquina et rendre la préparation plus rapide, employait le procédé suivant : quinquina jaune en poudre grossière 30 grammes, alcool à 60° 60 grammes; après quarante-huit heures de contact on ajoute au mélange 250 grammes de vin ; après deux jours de macération on lessive dans un appareil à déplacement avec le reste du vin, c'est-à-dire 750 grammes ; l'on exprime le résidu et on filtre.

Dernièrement M. Le Beuf, s'inspirant de l'excellent travail de M. Schlagdenhauffen (1), a proposé à la Société de pharmacie un autre procédé qui consiste à ajouter à la macération alcoolique du quinquina d'abord la sixième partie du vin et après quatre jours les 5/6 restants, enfin de filtrer six jours plus tard.

Ayant été chargé par la Société de pharmacie d'examiner le

(1) *Journal de pharmacie et de chimie,* t. XVIII, p. 267 et 358.

procédé de M. Le Beuf, j'ai préparé des vins de quinquina par les cinq procédés suivants : Codex, c'est-à-dire par macération, Le Beuf, Guillemette; méthode de déplacement et méthode de déplacement après quarante-huit heures de contact du quinquina et de l'alcool.

Nature du vin et des quinquinas. — Le vin qui m'a servi dans mes expériences était du vin de Bordeaux contenant pour 1,000gr95 alcool, donnant 22,25 d'extrait et 2,85 de cendres. Le dosage des deux échantillons de quinquina gris et cinq de quinquina jaune employés est indiqué dans le tableau dressé ci-après. Le degré alcoolique des vins obtenus avec ces écorces était en moyenne de 127 pour 1,000.

Dosoge des alcaloïdes. — Avant de choisir un unique procédé de dosage des quinquinas et des vins de quinquina, j'ai essayé plusieurs méthodes. Je me suis arrêté de préférence au procédé de M. Schlagdenhauffen, qui est aussi celui que M. F. Wurtz emploie dans son laboratoire. De plus, j'étais curieux de savoir si j'arriverais au même résultat que M. Schlagdenhauffen qui fixe à 1/5 la quantité d'alcaloïdes dissous dans le vin de quinquina gris. Voici ce procédé :

On traite le quinquina pulvérisé ou le résidu de l'évaporation d'un litre de vin de quinquina par un poids égal de chaux hydratée. On fait une bouillie qu'on dessèche au bain-marie; la masse très-bien desséchée est reprise plusieurs fois par de l'alcool à 94° bouillant. Après avoir retiré l'alcool par distillation, on détermine le poids du résidu brut. (Ce produit, d'aspect cristallin, toujours très-amer, renfermait de la résine verdâtre en plus ou moins grande quantité suivant les quinquinas.) Ce résidu brut, mis au bain-marie avec de l'acide sulfurique très-dilué, est ensuite filtré après refroidissement pour séparer les matières résineuses et enfin traité par de l'ammoniaque. Le précipité desséché donne le poids du mélange des alcaloïdes purs.

J'ai réuni dans le tableau suivant les résultats que j'ai obtenus :

Dosage des alcaloïdes dans les vins de quinquinas gris et jaune.

Nature des quinquinas.	Noms des procédés employés.	Extrait obtenu avec 1 kil. de vin de quinquina	Résidu brut obtenu après le traitement avec la chaux et l'alcool à 94°.	Alcaloïdes purs obtenus de 1 kil. de vin de quinquina.
Quinquina gris loxa. Titre, 13gr,75 p. 1000. 60 grammes d'écorces contiennent 0,825 d'alcaloïdes.	Codex.	28,15	2,37	0,170
	Le Bœuf. . . .	28 »	2,30	0,165
	Guillemette. .	27,90	2,35	0,170
	Déplacement après 24 heures de macération avec l'alcool. . . .	27,70	2,40	0,180
	Déplacement ap. 48 heures.	27,85	2,45	0,185
Quinquina huanuco. Titre, 19gr,50 p. 1000. 60 grammes d'écorces contiennent 1,170 d'alcaloïdes.	Codex.	29 »	2,75	0,240
	Le Beuf. . . .	28,90	2,70	0,245
	Guillemette. .	28,80	2,70	0,255
	Déplacement ap. 24 heures.	28,60	2,80	0,275
	Déplacement ap. 48 heures.	28,65	2,85	0,295
Quinquina calisaya. Titre, 33gr,50 p. 1000. 30 grammes d'écorces contiennent 1,005 d'alcaloïdes.	Codex.	27,25	4,80	0,240
	Le Beuf. . . .	27,10	4,80	0,240
	Guillemette. .	27 »	4,85	0,245
	Déplacement ap. 24 heures.	26,90	4,90	0,280
	Déplacement ap. 48 heures.	26,95	4,95	0,295
Quinquina calisaya. Titre, 25gr,75 p. 1000. 30 grammes d'écorces contiennent 0,772 d'alcaloïdes.	Codex.	28,65	3,55	0,180
	Le Beuf. . . .	28,70	3,60	0,185
	Guillemette. .	28,60	3,65	0,190
	Déplacement ap. 24 heures.	28,15	3,80	0,215
	Déplacement ap. 48 heures.	28,20	3,95	0,240
Quinquina calisaya. Titre, 15gr,35 p. 1000. 30 grammes d'écorces contiennent 0,460 d'alcaloïdes.	Codex.	28,25	2,95	0,110
	Le Beuf.. . . .	28,30	2,90	0,120
	Guillemette. .	28,10	2,95	0,120
	Déplacement ap. 24 heures.	27,45	3,10	0,140
	Déplacement ap. 48 heures.	27,50	3,35	0,155

De l'examen de ce tableau il résulte :

1° Que le poids des extraits ne varie pas sensiblement, quoiqu'un peu plus faible par la méthode de déplacement que par la macération ;

2° Que la quantité d'alcaloïdes varie de 1/5 à 1/4 dans les vins de quinquina gris et de 1/4 à 1/3 dans les vins de quinquina jaune ;

3° Que la proportion d'alcaloïdes est plus forte par la méthode de déplacement que par tous les autres moyens.

D'après ces conclusions, je crois pouvoir proposer de préparer les vins de quinquina de la manière suivante :

Quinquina jaune en poudre grossière. . .	30 grammes.
Alcool à 60°.	60 —

Laisser macérer pendant quarante-huit heures. — Mettre dans un appareil à déplacement ; ajouter petit à petit 1 kil. de vin ; exprimer le résidu et filtrer.

Si l'on emploie le quinquina gris on en prendra 60 grammes, au lieu de 30 grammes, ainsi que l'indique le Codex.

J'ajouterai, en terminant, quelques observations que j'ai faites dans le cours de cette étude :

Comme il m'était démontré que la macération avec l'alcool était favorable à la dissolution des alcaloïdes, je l'ai prolongée pendant huit jours. Cette prolongation de contact n'a pas modifié les résultats.

Lorsqu'on laisse macérer trop longtemps du vin avec du quinquina, le vin perd de son amertume et l'analyse indique une plus petite quantité d'alcaloïdes. Il est à supposer qu'il se fait alors une combinaison de la quinine et de la cinchonine avec l'acide gallotannique et les matières résineuses.

Si l'on prépare du vin de quinquina avec des écorces ayant déjà servi à cet usage, le vin obtenu ne renferme que des traces d'alcaloïdes.

Pour doser les alcaloïdes contenus dans les résidus des vins de quinquina, j'ai suivi le procédé indiqué dans ce travail et celui que le Codex conseille pour la préparation du sulfate de quinine. Quel que soit d'ailleurs le mode opératoire, je n'ai

jamais pu retirer plus de la moitié des alcaloïdes renfermés dans ces résidus.

Le vin dissolvant 1/3 des alcaloïdes du quinquina, ainsi que le démontrent mes expériences, il reste donc environ 1/3 de ces alcaloïdes dont l'extraction est jusqu'à présent impossible.

Malgré cela je crois qu'il serait encore avantageux pour les pharmaciens de ne pas jeter les résidus de la fabrication des vins de quinquina et d'en extraire la quinine.

SÉANCE DE LA SOCIÉTÉ DE PHARMACIE DE PARIS DU 5 AOUT 1874.

Présidence de M. BOUDET.

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et adopté.

La correspondance manuscrite comprend : Une lettre de M. Raoul Guérin qui envoie, pour le prix des thèses, quinze exemplaires de sa thèse ayant pour titre : *Études zoologiques et paléontologiques sur la famille des Cétacés.*

Une lettre de M. Lemeland qui adresse pour le même prix quinze exemplaires de sa thèse intitulée : *Étude comparative des différentes espèces d'albumine animale.*

Une lettre de M. Léonce Aubert qui envoie le même nombre d'exemplaires de sa thèse ayant pour titre : *Étude sur l'organogénie de la fleur dans le genre salix, et sur les saules et la salicine.*

M. Léon Soubeiran, récemment nommé professeur de pharmacie à l'École de pharmacie de Montpellier, offre en hommage à la Société un exemplaire d'un ouvrage qu'il vient de faire paraître sous le titre : *Nouveau dictionnaire des substances médicamenteuses et des produits alimentaires.*

M. Baudrimont présente de son côté, au nom de M. Chevallier et au sien, la première partie, qui constitue du reste l'ouvrage presque entier, d'une nouvelle édition entièrement refaite, comprenant des articles nouveaux et de nombreuses figures intercalées dans le texte du *Traité des falsifications* de *M. Chevallier.*

M. Buignet donne lecture d'une lettre qui lui a été adressée

par M. Lescher, délégué de la Société de pharmacie de la Grande-Bretagne, à l'occasion de la prochaine réunion de « *The British pharmaceutical conference* » qui doit avoir lieu à Londres du 5 au 9 août. M. Lescher a été chargé d'inviter les membres du bureau de la Société de pharmacie de Paris, et tous ceux des membres de cette Société qui pourraient se rendre à cette réunion.

M. Mayet annonce que M. Adrian, qui a été invité personnellement, doit assister à ce meeting, et qu'il se chargerait volontiers d'y représenter la Société de pharmacie de Paris.

Après une courte discussion à laquelle prennent part MM. Grassi, Limousin, Roucher, Boudet et Mayet, la Société décide qu'il n'y a pas lieu à donner une délégation spéciale.

La correspondance manuscrite comprend une note de M. Stan. Martin, accompagnée d'un échantillon de minerai de cuivre très-riche, récemment découvert dans la Haute-Loire.

M. P. Vigier dépose sur le bureau une note sur *l'épithème argileux* qu'il propose pour le pansement des plaies. La substance qu'il emploie, et dont il montre un échantillon, est un mélange de terre glaise fine et humide (100 grammes) et de glycérine (50 grammes) qui présente l'avantage d'adhérer à la peau, de ne pas se corrompre, et de pouvoir s'enlever facilement à l'eau.

La correspondance imprimée comprend :

Un numéro du Journal de pharmacie et de chimie; un numéro du Journal de pharmacie d'Anvers; un numéro du Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux; un numéro de la Société de pharmacie de Bruxelles; la Gazette médicale de Bordeaux; le Moniteur thérapeutique; six numéros du Journal de pharmacie qui se publie à Vienne; le premier numéro d'une Revue médicale anglaise; le premier numéro de la Presse médicale française, anglaise et étrangère.

M. Boudet donne des nouvelles de M. Méhu, délégué au Congrès international de Saint Pétersbourg, qui est parti de Paris avec tous les documents nécessaires, et qui est en ce moment à Varsovie.

M. Buignet annonce à la Société la perte qu'elle vient de faire dans la personne d'un de ses membres associés les plus

éminents et les plus anciens, M. Guérard. La Société exprime le vœu qu'une commission soit prochainement nommée pour pourvoir à son remplacement.

L'ordre du jour appelle la nomination au scrutin d'une commission de cinq membres qui, réunie aux sept membres du bureau, aura à examiner les thèses présentées au concours pour le prix des thèses de 1874.

MM. Soubeiran, Coulier, Lefranc, Wurtz, Grassi, ayant obtenu la majorité des voix, sont nommés membres de cette commission.

M. Guichard demande la parole pour présenter un nouveau modèle de compte-gouttes, construit d'après le système Lebaigue, mais à ouverture latérale et permettant de puiser jusqu'au fond des flacons.

En réponse à quelques observations présentées par M. Grassi, M. Guichard dit que les tubes capillaires employés ordinairemant dans les compte-gouttes sont facilement obstrués, et qu'il remédie à cet inconvénient en faisant sortir de l'instrument par une ouverture latérale le liquide qui s'en échappe ensuite par l'extrémité d'une tige pleine. Le diamètre de cette tige pleine est d'ailleurs réglé de manière à donner des gouttes d'eau distillée du poids de 5 centigrammes.

A trois heures et demie la Société se forme en comité secret pour entendre la lecture d'un rapport de M. F. Vigier sur la candidature de M. Lebœuf, de Bayonne, au titre de membre correspondant national.

L'élection aura lieu dans la séance prochaine.

La séance est levée à quatre heures.

Considérations sur l'utilité d'une Pharmacopée universelle; par M. Boudet, président d'une commission nommée par la Société de pharmacie de Paris.

Mémoire présenté au Congrès international de Saint-Pétersbourg, par M. Méhu, délégué de la Société.

Depuis longtemps il existe dans les différentes contrées de l'Europe, des pharmacopées nationales qui y servent de règle

ou de Code aux pharmaciens pour le choix et la préparation des médicaments que la science et l'expérience ont consacrés; de guide aux médecins pour leur faire connaître leur nature et leur composition; de garantie aux médecins et aux malades pour la préparation régulière et l'uniformité de composition de ces médicaments dans toute l'étendue du territoire; de moyen d'ordre et de surveillance pour l'autorité administrative, protectrice de la santé publique.

Ces pharmacopées furent d'abord des recueils de formules empiriques, conçues d'après un ordre d'idées et de considérations étrangères à l'esprit des sciences modernes, et inspirées souvent par des préjugés plus ou moins bizarres plutôt que par des notions scientifiques. Mais, dès le commencement de ce siècle, ces pharmacopées ont pris un caractère nouveau, en harmonie avec les progrès de la chimie moderne, avec la précision de ses procédés et de ses produits et avec le développement des sciences naturelles.

La pharmacopée française, promulguée par le Parlement de Paris en 1748, a été, sous le nom de *Codex medicamentarius*, la loi imposée à l'exercice de la médecine et de la pharmacie en France jusqu'en 1818, pendant une période de soixante années.

Une nouvelle édition du *Codex medicamentarius* a été publiée en septembre 1818.

En 1837, les progrès de la science ayant rendu nécessaire la révision du formulaire légal, le gouvernement ordonna la rédaction d'une pharmacopée nouvelle qui consacrât les réformes réclamées par l'état de la science, et les nouveaux médicaments dont le domaine de la pharmacologie et de la thérapeutique s'était enrichi à cette époque.

Cet ouvrage lui-même ayant cessé, à son tour, d'être en harmonie avec les besoins nouveaux de la pratique médicale et les découvertes récentes de la chimie et de l'histoire naturelle, le gouvernement français confia, en 1861, à une commission spéciale le soin de rédiger un nouveau *Codex pharmaceutique*. Cette commission, composée de professeurs des écoles de médecine et de pharmacie, de membres de l'Académie de

médecine et de la Société de pharmacie de Paris, était présidée par M. Dumas.

Le nouveau Codex fut publié en 1866. Il offre aux pharmaciens, sous une forme succincte et dans un langage précis, un résumé complet des règles qui président à l'exercice de la pharmacie en France et des formules de médicaments qui y ont reçu la sanction légale.

Cet ouvrage est divisé en trois parties :

La première est consacrée à des notions générales et préliminaires; la seconde, à la matière médicale proprement dite; la troisième, à la pharmacopée.

L'ordre alphabétique a été adopté pour la matière médicale et l'ordre méthodique pour la pharmacopée proprement dite.

La commission du dernier Codex, considérant la rapidité des communications établies entre les différents peuples du monde civilisé et la facilité de leurs relations, si multipliées aujourd'hui, a pensé que la pharmacopée française ne devait pas se borner à offrir aux praticiens les médicaments nécessaires à la pratique médicale, dans toute l'étendue du territoire français, mais qu'elle devait être enrichie de toutes les notions importantes qu'elle pourrait emprunter aux publications analogues faites à l'étranger.

Frappée d'ailleurs de la tendance manifeste de l'Europe et du Nouveau Monde à s'approprier le système métrique des poids et mesures, la commission comprenait déjà les grands avantages que pourrait offrir une entente confraternelle entre les pharmaciens des divers États pour la rédaction d'un Codex universel ou international; aussi n'a-t-elle pas hésité à donner à son œuvre un caractère plus général que celui du Codex de 1837, et à la compléter, en empruntant aux pharmacopées étrangères un grand nombre de formules pour les introduire dans le Codex français et provoquer ainsi, par son exemple et son initiative, tous les pharmaciens à s'associer à ses vues d'avenir pour l'unité de la pharmacie.

Cet appel a été entendu : de nombreux témoignages de sympathie adressés à la pharmacie française, le souvenir du cordial accueil dont ses représentants avaient été l'objet au Congrès de Brunswick (*Braunschweig*) en 1865, l'ont encouragée dans ses

espérances de confraternité internationale des pharmaciens, et la Société de pharmacie de Paris, jalouse de justifier la confiance du Comité international dont elle avait reçu l'honorable mission d'organiser un second Congrès universel à Paris en 1867, s'est empressée de placer au nombre des trois questions qui devaient être soumises aux délibérations de cette assemblée, l'étude des moyens de composer un Codex ou formulaire universel.

Plusieurs d'entre vous, Messieurs, ont pris part à ce Congrès; tous vous en connaissez l'histoire, et vous n'avez pas oublié l'excellent rapport de M. Mialhe sur la question du Codex universel, les discussions auxquelles il a donné lieu et les votes qui en ont été la conséquence.

La question générale du Codex universel avait été divisée de la manière suivante :

La proposition d'un Codex universel doit-elle être adoptée?

La rédaction doit-elle être faite en langue latine? le système métrique doit-il être employé dans sa rédaction?

A la première question le Congrès a répondu *oui* à l'unanimité des voix moins celle des États-Unis d'Amérique; à la seconde, *oui* à l'unanimité; à la troisième question, *oui* à l'unanimité.

Dès lors l'utilité d'un Codex universel était reconnue et il était décidé qu'il serait rédigé en latin et conformément au système métrique des poids et mesures.

Plus tard au troisième Congrès international tenu à Vienne en 1869, les décisions du Congrès de Paris ont été confirmées par un vote, en vertu duquel la Société de pharmacie de Paris a été chargée de préparer les divers éléments de la composition d'un Codex universel.

Si les malheurs de la France ont longtemps arrêté la Société de pharmacie de Paris dans l'accomplissement du mandat qui lui avait été confié, à peine remise des douloureuses épreuves de la patrie, elle a délégué à une commission de treize membres choisis dans son sein, le soin d'établir le plan d'un Codex universel et d'en préparer un projet de rédaction, destiné à être soumis à l'approbation du plus prochain Congrès international des pharmaciens.

Cette commission a été composée de treize membres :

MM. Bussy, membre de l'Institut, directeur de l'École de pharmacie de Paris, Président honoraire;
Boudet, membre de l'Académie de médecine, Président;
Buignet; de l'Académie de médecine.
Duquesnel; de la Société de pharmacie.
Guichard; de la Société de pharmacie.
Jungfleisch; professeur agrégé à l'École de pharmacie.
J. Lefort; de l'Académie de médecine.
Mayet; de la Société de pharmacie.
Méhu, Secrétaire; de la Société de pharmacie.
Mialhe; de l'Académie de médecine.
Planchon; professeur à l'École de pharmacie.
Roucher; pharmacien principal de l'armée.
Wurtz; de la Société de pharmacie.

Elle s'est mise à l'œuvre, et c'est le résultat de ses travaux et de ses délibérations qui constitue le projet de pharmacopée universelle que j'ai l'honneur de présenter aujourd'hui au Congrès international de 1874.

L'adhésion presque unanime du Congrès de 1867 à la proposition française d'un Codex universel, et le choix de la Société de pharmacie de Paris pour en préparer le plan et la rédaction, étaient sans aucun doute un haut témoignage d'estime pour la pharmacopée française de 1866 qui venait de paraître, et où l'idée d'une pharmacopée universelle se trouvait indiquée par l'illustre auteur de sa préface. La commission en a compris la signification et a pensé qu'elle se trouvait ainsi autorisée à s'inspirer pour la pharmacopée universelle du plan de la pharmacopée française ou *Codex medicamentarius* de 1866.

Ce plan est en effet aussi simple que rationnel et plus ou moins conforme à celui de la plupart des pharmacopées européennes.

Le *Codex medicamentarius* de 1866 se compose de trois divisions :

1° Les notions préliminaires;
2° La matière médicale;
3° La pharmacopée.

Dans la première division, sous le titre de *Notions préliminaires*, il réunit les données indispensables pour la connaissance et l'emploi du système métrique des poids et mesures, sur les relations des poids métriques avec les poids médicinaux étrangers, sur l'évaluation en poids, des cuillerées, gouttes, pincées et poignées des médicaments, sur les appareils les plus employés pour déterminer la température, le thermomètre centigrade et le thermomètre de Farenheit, et sur l'équivalence de leurs indications, sur les densimètres, les points de fusion, les températures d'ébullition et les solubilités des substances fréquemment employées.

On trouve aussi dans cette première division une table des équivalents des corps simples employés en médecine, soit en nature, soit à l'état de combinaisons.

La seconde division renferme tout ce qui concerne la *matière médicale*.

La troisième division, la plus considérable et la plus importante, constitue la *Pharmacopée proprement dite*.

La commission du Codex international n'a pas hésité à suivre le plan de la Pharmacopée française et à se conformer souvent à ses prescriptions dans l'exécution de son œuvre.

Les notions préliminaires du *Codex medicamentarius* ou de la Pharmacopée française, ne comprennent que des faits scientifiques parfaitement établis par l'expérience et acceptés par les savants de tous les pays. Ils ne peuvent être l'objet d'aucune contestation et par conséquent d'aucune dissidence entre les pharmaciens des différentes nationalités; il ne pourrait y avoir de doute à leur égard, au point de vue d'une Pharmacopée internationale, que sur leur utilité et le degré de développement qu'il convient de leur donner dans cet ouvrage.

La Pharmacopée française s'est montrée très-réservée pour le choix de ces notions préliminaires et pour les limites dans lesquelles elle a dû renfermer leur exposé.

La commission du Codex international a été plus sévère encore que les auteurs de la Pharmacopée française, dans le travail que j'ai l'honneur de présenter en son nom au Congrès.

Notre matière médicale présente, sous la forme la plus abrégée, les notions les plus certaines sur l'origine et les caractères

spécifiques des substances que la pharmacie a empruntées au règne organique, sur les propriétés et les caractères des substances médicamenteuses de nature inorganique, et sur les produits chimiques, proprement dits, que les pharmaciens ne préparent pas dans leurs officines, qu'ils se procurent dans le commerce et qui, à ce titre, doivent trouver place dans la matière médicale. Les moyens de constater la pureté de ces produits et de les conserver sont indiqués avec une attention particulière.

Nous n'avons compris sous ce titre de *Matière médicale* que les substances ou produits dont l'usage, généralement répandu dans une ou plusieurs contrées de l'Europe, pouvait justifier l'adoption dans une Pharmacopée internationale.

Les deux premières divisions de notre œuvre, les *Notions préliminaires* et la *Matière médicale*, appartiennent au domaine de la science pure, de cette science qui, comme la vérité, n'est le privilége d'aucun peuple, mais constitue pour tous un domaine commun.

L'entente entre tous les pharmaciens de toutes les nations existe donc déjà sur le fond pour cette partie importante du Codex universel, et, s'il pouvait se produire un désaccord, il porterait uniquement sans doute sur des questions secondaires qu'il serait facile de résoudre.

La troisième partie du Codex, tel que nous l'avons conçue, soulève des problèmes bien autrement nombreux et délicats que les *Notions préliminaires* et la *Matière médicale*; c'est la Pharmacopée proprement dite.

Il s'agit en effet, non plus de faire un choix judicieux parmi des données certaines et communes à toutes les nations, mais de dégager d'un grand nombre de formules établies plus ou moins empiriquement, plus ou moins arbitrairement, sous l'influence des considérations les plus diverses, qui composent les formulaires particuliers ou les Pharmacopées spéciales des nations de l'Europe, un ensemble de formules qui répondent aux besoins généraux de l'art de guérir, en tenant compte des constitutions spéciales et des usages des différents peuples, et qui soient en même temps conformes aux règles précises que la science a introduites dans la Pharmacologie.

Ce programme est assurément difficile à remplir dans toute son étendue de manière à éviter tous les écueils qu'il présente, à donner satisfaction à tous les intérêts, à toutes les opinions et à obtenir les suffrages du corps pharmaceutique du monde civilisé.

Mais la Société de pharmacie de Paris et la commission qu'elle a désignée pour préparer l'accomplissement d'une œuvre si délicate, ont compté sur les idées élevées et généreuses des pharmaciens, sur l'esprit de méthode et le sentiment scientifique qui les dirigent dans l'exercice de leur profession, et dont les pharmacopées particulières, publiées par les différentes nations de l'Europe dans ces dernières années, portent l'empreinte incontestable et profonde; elles ont trouvé de précieux encouragements dans le souvenir du merveilleux accord qui s'est manifesté au Congrès de Paris en 1867 entre tous les pharmaciens qui y ont pris part et dans le vote unanime qui a décidé la rédaction d'un Codex universel.

Cet accord et ce vote n'ont-ils pas, en effet, une grande signification? Ne montrent-ils pas que le moment est venu pour tous les pharmaciens d'établir, pour les médicaments et leurs formules, l'unité et l'universalité qui existent pour les sciences, et de transformer toutes les pharmacopées nationales en une pharmacopée universelle, comme on a déjà transformé tous les recueils de recettes ou de formules particulières ou arbitraires en pharmacopées nationales?

L'expérience et le temps ont amené l'enseignement et la pratique de la médecine à suivre presque partout les mêmes voies; leurs progrès sont simultanés et solidaires dans tous les pays comme ceux des sciences physiques et chimiques. Il n'est pas aujourd'hui une découverte, un fait, une observation de quelque importance dans le domaine des sciences médicales qui ne soit immédiatement connu, soumis au contrôle de l'expérience, commenté, discuté et traduit en applications plus ou moins utiles dans tous les pays civilisés, presque aussi rapidement que dans les différentes provinces d'un même empire.

Comment! au milieu de manifestations si évidentes de la simultanéité et de l'unité du mouvement scientifique dans le monde civilisé, ne pas songer à faire disparaître les différences,

si nombreuses encore et le plus souvent si peu fondées, si insignifiantes que les médicaments analogues présentent dans leur composition et dans leurs formules? Les éléments dont ces médicaments sont formés, soit qu'ils appartiennent aux produits naturels ou aux produits chimiques, étant déterminés d'après les mêmes principes scientifiques, pourquoi seraient-ils soumis à des procédés différents pour être élaborés et transformés en médicaments?

S'agit-il d'extraire les parties les plus actives de certaines substances végétales à l'aide de dissolvants, de préparer des extraits solides ou liquides, des teintures, etc., ne doit-on pas tenir partout le même compte des principes scientifiques les mieux établis pour déterminer les procédés auxquels ces substances doivent être soumises, la nature et les proportions des dissolvants à employer, la température à laquelle ils doivent agir et les proportions des produits à recueillir?

Se propose-t-on de dégager des principes immédiats, des alcalis organiques, par exemple, des végétaux qui les contiennent, n'est-ce pas d'après les règles générales et universelles de la chimie que l'on procède pour les préparer et que l'on constate la pureté des produits obtenus? N'en est-il pas de même, à plus forte raison, pour les préparations qui appartiennent plus spécialement au domaine de la chimie industrielle?

Quant aux médicaments composés qui résultent de mélanges plus ou moins compliqués de produits simples ou composés, tels que les sirops, les électuaires, les pilules, les potions, les mixtures, les pommades, les onguents, les emplâtres, etc., il est évident que leurs formules si nombreuses, si compliquées, si arbitraires et irrationnelles des temps passés, sont déjà, dans les pharmacopées nationales, réduites à des termes simples, logiques, vraiment scientifiques, et que c'est à ramener à une seule les formules analogues désignées encore sous des noms différents, à élaguer de ces formules les ingrédients reconnus inutiles, à préciser davantage les caractères et le choix de ceux qui sont reconnus nécessaires, à rendre plus régulières et plus correctes les manipulations qui les concernent, que doivent tendre les efforts des pharmaciens.

S'il en est ainsi, et si, dans toutes les contrées de l'Europe, les principes de la science et de la pharmacologie sont les mêmes, si les tendances et la direction du progrès sont les mêmes, si d'ailleurs toutes les pharmacopées nationales portent déjà l'empreinte profonde de ces principes et de ces tendances, comment, en s'appuyant sur des vérités universellement reconnues, ne parviendrait-on pas à résumer dans une œuvre commune toutes les données positives, tous les progrès impartialement constatés de la pharmacologie générale, et à préparer ainsi pour toutes les nations la jouissance commune de tous les avantages que les pharmacopées particulières ont pu réaliser pour chacune d'elles?

Certains médicaments, enfantés dans le mystère par l'esprit de spéculation et de luxe plutôt que par l'amour et le génie de la science et du véritable progrès, ont acquis de nos jours une notoriété et une vogue universelles; la voix vénale et inconsciente de la presse les a préconisés, et en a propagé l'usage dans les deux continents, et ils s'y sont répandus, en dépit des habitudes locales et des constitutions spéciales des populations.

Pourquoi les médecins et les pharmaciens de tous les pays ne chercheraient-ils pas d'un commun accord, et par une vigoureuse et noble alliance, à opposer à ces médicaments empiriques qui tendent à faire revivre les panacées et les arcanes des siècles antérieurs, ces médicaments rationnels, connus de tous, dans leurs éléments et leurs propriétés, consacrés par la science et l'expérience universelles, qui offrent à l'art de guérir des armes sûres, fortement trempées, d'une énergie mesurée, uniforme, constante et qui dans leur ensemble composent l'arsenal régulier de la vraie médecine ? Quel moyen plus puissant que la promulgation d'une pharmacopée universelle pour faire disparaître les productions mystérieuses, et souvent malsaines qui constituent les remèdes secrets devant les conquêtes légitimes, patentes et véritablement scientifiques dont une pharmacopée universelle doit être la représentation la plus exacte, la plus claire et la plus complète.

De quel poids sont les prétendues découvertes des remèdes secrets si on les compare à celles de la science pharmaceutique, si on les compare à celles de la morphine, de la codéine, de

la quinine, de la digitaline, de l'aconitine, de l'iode, du brome, du chloroforme, etc., qui pour la plupart ont été données à l'humanité par des pharmaciens ? Qui se souviendra des premières dans quelques années, lorsque la réclame les aura remplacées par de nouvelles conceptions de la même valeur, tandis que les secondes, fécondées par le temps, l'expérience et les recherches des véritables savants, auront acquis de nouveaux titres à la reconnaissance des hommes ?

Soutenues et dirigées par les considérations et les principes qui viennent d'être exposés dans ce préambule, la Société de pharmacie de Paris et sa commission se sont mises à l'œuvre avec confiance dans le succès de leur entreprise et avec le ferme espoir d'obtenir l'assentiment des associations et des Sociétés de pharmaciens dont ils sont les mandataires.

Voici comment elles ont procédé :

Les membres de la commission ont étudié d'abord et comparé avec les plus grands soins les Pharmacopées de l'Europe et de l'Amérique, savoir :

Les Pharmacopées de l'Allemagne,
de l'Angleterre,
de l'Autriche,
de la Belgique,
du Danemark,
des États-Unis de l'Amérique du Nord,
de la France,
de la Grèce,
de la Hollande,
de la Moldavie et de la Roumanie,
de la Suède et de la Norwége,
de la Suisse.

Après cette étude préalable, ils ont arrêté, à la suite d'une discussion approfondie, le plan général d'un Codex universel, et chacun s'est mis en devoir d'en faire sa part. Enfin les travaux particuliers de chaque collaborateur ont été discutés par la commission tout entière, et définitivement adoptés pour être soumis en dernier ressort, dans leur ensemble, au jugement de la Société de pharmacie.

Dans le choix et la rédaction des formules, la commission s'est appliquée à donner la préférence aux plus simples, aux plus rationnelles, aux plus usitées, sans distinction d'origines.

Profondément imbue des idées qui ont prévalu dans la rédaction de la Pharmacopée française de 1866, la commission a été naturellement entraînée à proposer un grand nombre de notions et de formules empruntées à la Pharmacopée nationale; mais elle s'est fait un devoir, dans toutes les occasions où il y avait lieu d'opter entre une formule française et une formule étrangère à peu près équivalente, de donner la préférence à cette dernière. Le Congrès voudra bien sans doute lui tenir compte du désir sincère d'impartialité dont elle était animée, si elle a été quelquefois entraînée, malgré elle, à s'écarter de ses rigoureuses exigences.

Au reste, Messieurs, le travail de la commission est une œuvre essentiellement provisoire; ce n'est en quelque sorte qu'un projet offert à vos appréciations, et chacun de vous, chaque nationalité pharmaceutique est entièrement libre de critiquer nos propositions, de les combattre et de chercher à faire prévaloir ses idées particulières et les prescriptions de sa pharmacopée nationale.

La lice est ouverte à toutes les contradictions, et c'est du choc des prétentions diverses et de leur discussion indépendante que doit sortir l'œuvre commune des pharmaciens de toutes les nations.

Puissiez-vous, Messieurs et très-honorés confrères, trouver dans le travail que la Société de pharmacie de Paris soumet à votre jugement la preuve de son énergique dévouement à la considération et à l'honneur de la pharmacie ! Puissiez-vous y reconnaître le plan et les fondements d'une pharmacopée générale qui réponde à vos vœux, à votre expérience, à votre science profonde, et vous confirme dans la conviction qu'il est possible de composer une pharmacopée universelle qui sera un monument pharmaceutique d'une haute importance, qui, tout en laissant aux pharmaciens de toutes les nations le libre usage de leurs pharmacopées nationales, leur permettra d'exécuter fidèlement, sans incertitude, sans hésitation et avec une parfaite sécurité, les formules des médecins de tous les pays, et

constituera ainsi un véritable et bienfaisant progrès pour l'art de guérir, pour le soulagement des malades et la facilité des relations internationales !

REVUE MÉDICALE.

De l'action du chloral sur le sang; par MM. V. Feltz et E. Ritter.

Les expériences de MM. Feltz et Ritter leur ont permis d'énoncer les conclusions suivantes :

1° Une solution de chloral (titrée au cinquième), injectée dans les veines d'un chien, amène la mort de l'animal dès que la dose dépasse $0^{gr},25$ par kilogramme. La température baisse de quelques dixièmes de degré, rarement de 1°. La respiration, accélérée un instant, ne tarde pas à se ralentir, à devenir tétaniforme et à s'arrêter : coïncident avec ces phénomènes du tremblottement des muscles respiratoires une grande pâleur des muqueuses, quelques convulsions du globe oculaire et une grande dilatation de la pupille. Les battements du cœur augmentent de fréquence, deviennent irréguliers et cessent un instant après la respiration. La sensibilité consciente disparaît avant la sensibilité réflexe; cette dernière est suivie de l'atonie musculaire. On ne trouve aucune lésion dans le sang ni dans les viscères; la mort paraît être due à l'action du chloral sur le centre nerveux qui tient sous sa dépendance la respiration.

2° Les effets produits sont différents lorsqu'on n'injecte à l'animal que la dose de chloral nécessaire pour l'anesthésie et qu'on le maintient dans cet état par l'injection successive de nouvelles quantités dès que la sensibilité réflexe paraît se rétablir. La mort arrive fatalement après vingt-quatre ou trente heures au plus. La dose de chloral nécessaire pour maintenir l'anesthésie va toujours en diminuant et l'intervalle des injections s'espace de plus en plus; quatre ou cinq heures avant la mort, toute injection devient inutile. Le nombre des inspira-

tions et des aspirations diminue lentement et progressivement, finit par s'abaisser à cinq ou six par minute. Les battements du cœur s'accélèrent à mesure que la respiration diminue; le pouls, petit, faible et filiforme, cesse d'être perçu alors que les bruits du cœur persistent. La tension artérielle, à l'hémodynanomètre, tombe de 15 à 8, 5, et même 1 centimètre.

La température ne baisse que de 1 à 6° pendant les six premières heures; elle fléchit rapidement à partir de ce moment : nous l'avons vue atteindre 17°, mais presque toujours la mort arrive entre 24 et 28°.

La salive s'écoule abondamment pendant les premières heures; elle tarit dès que la température et la tension s'abaissent notablement. Les urines et les selles sont excrétées de temps en temps.

Les urines contiennent de l'hémoglobine en solution facilement reconnaissable au spectroscope. La recherche des matières colorantes de la bile par les méthodes les plus délicates a toujours conduit à un résultat négatif. Dans deux cas nous avons trouvé de la glycose, qui réduisait la liqueur de Barreswil, brunissait par la potasse et fermentait alcooliquement avec la levûre de bière. Les urines sont toujours restées acides.

La couleur rouge des urines coïncidait fréquemment avec des taches ecchymotiques de la muqueuse digestive. Les poumons, le foie et les reins, toujours hypérémiés, ne présentaient jamais d'infractus.

Les altérations du sang sont profondes, les globules, déformés, ont perdu leur élasticité, le plasma présente une teinte rouge qui augmente de plus en plus. Le champ du microscope se recouvre rapidement de cristaux d'hémoglobine. Disons de suite que nous n'avons jamais rien observé de semblable après la section des pneumogastriques, quoique cette opération entraîne à sa suite quelques phénomènes semblables à ceux que nous observons pendant la chloralisation. L'altération du sang se traduit encore par l'analyse des gaz du sang faite aux diverses périodes de la chloralisation et par la capacité d'absorption de ce liquide pour l'oxygène avec lequel on l'agite. Sans insister sur ces divers points, nous nous contenterons de dire aujourd'hui que le sang artériel d'un chien, agité avec de l'oxygène, en dé-

gagea 250 centimètres cubes pour 1,000 avant la chloralisation, et 175 seulement avant la mort.

3° L'action toxique du chloral se manifeste parfois après le réveil de l'animal, lorsque la chloralisation s'est prolongée pendant une dizaine d'heures et que la température s'est abaissée à 30°. Les altérations du sang et des urines sont alors les mêmes que celles que nous venons de décrire.

Le réveil de l'animal est d'autant plus rapide que la température et la pression ont moins baissé. La sensibilité réflexe et consciente reparaissent en premier lieu ; il faut une ou deux heures pour que les mouvements ataxiques se régularisent.

Nous avons constaté, en étudiant les produits de la respiration, que la majeure partie du chloral est exhalée sans être transformée. Le produit de condensation, un peu laiteux, n'avait pas la moindre odeur de chloroforme, mais réduisait à chaud une solution ammoniacale d'azotate d'argent ; ce caractère est commun au chloral et au chloroforme ; mais une solution de ce dernier corps, qui produirait une réduction au même degré que notre liquide de condensation, posséderait une odeur et une saveur de chloroforme manifestes. Le produit condensé verdit du reste le mélange de bichromate de potassium et d'acide sulfurique ; ce caractère n'appartient pas au chloroforme, mais au choral. Nous avons pu nous assurer également de la présence d'une autre substance organique, mais la petite quantité que nous avons pu en isoler jusqu'à présent ne nous a pas permis d'en entreprendre l'analyse.

Empoisonnement par le tartre stibié ; par le Dr LUNDBLAD (1). — Au lieu de sulfate de magnésie, une dame prit dans de l'eau fraîche *une cuiller à bouche de tartre stibié*, dont l'ingestion fut bientôt suivie d'un fort vomissement, puis d'une violente diarrhée, avec de très-vives douleurs dans l'estomac et une grande faiblesse. Ce ne fut qu'au bout de quatre heures que le médecin arriva ; il la trouva baignée d'une sueur froide,

(1) *Rivista di medicina di chir. et di terapeutica. Répertoire médical de médecine et de chirurgie.*

ayant le pouls lent, petit et à peine sensible, prise de vertiges, de forts bruits dans les oreilles, de difficulté dans la déglutition, d'ardeur dans l'œsophage et l'estomac, ressentant une saveur métallique dans la bouche, et se plaignant de crampes dans les mollets. Le vomissement s'était modéré et avait presque cessé, mais de temps en temps survenaient des vomissements qui amenaient des mucosités colorées par de la bile : la diarrhée, après s'être calmée, s'était montrée de nouveau. Le médecin prescrivit du blanc d'œuf avec du lait, de la glace et de l'eau de soude, du tannin (d'abord 20 centigr. toutes les cinq minutes, puis la moitié même à des intervalles doubles) et du café; il administra en outre à la malade 15 gouttes d'esprit de camphre éthéré, fit appliquer des sinapismes sur l'épigastre et aux cuisses, réchauffer les pieds, tenir la tête fraîche. Diminution notable de tous les symptômes. Le traitement fut continué au moyen d'un décocté de quinquina, puis par des émulsions avec de l'opium. Des fomentations froides remédièrent aux douleurs d'estomac. Le lendemain, amélioration marquée, cessation du bruit dans les oreilles; deux jours plus tard, on commença à nourrir la malade avec un peu de lait sans inconvénient : sommeil tranquille, mais accompagné d'une transpiration abondante. L'amélioration continua à s'accentuer; toutefois les maux d'estomac et la faiblesse se prolongèrent encore pendant plus d'une semaine.

HYGIÈNE PUBLIQUE.

Sur la propriété antiputride de l'huile lourde de houille; par M. L. Dusart.

Une cause d'insalubrité permanente, et qui existe à différents degrés dans toutes les habitations, a pour origine la fermentation continue des liquides et des solides des fosses d'aisances, dont les produits gazeux sont rejetés dans l'atmosphère et viennent altérer l'air que nous respirons. En temps d'épidémie, les dangers résultant du séjour dans un air vicié se

trouvent encore aggravés par l'action que peuvent exercer sur l'organisme les émanations provenant des déjections de cholériques. Beaucoup d'observateurs attribuent, en effet, à des spores contenues dans ces déjections une influence directe et très-active pour la transmission du mal. Il est donc certain qu'on aurait satisfait à un *desideratum* de l'hygiène générale si l'on arrivait à supprimer ce dégagement continu de gaz putrides en détruisant les ferments qui le provoquent, et conséquemment à soustraire la matière organique à la décomposition qu'elle subit dans les conditions ordinaires. Nous avons trouvé, dans l'huile lourde de houille, une substance satisfaisant d'une manière complète à ces indications. Elle s'est comportée en effet comme une substance antiputride de premier ordre, et son prix, de 8 à 10 francs les 100 kilogrammes, est assez minime pour n'apporter à son emploi aucune restriction.

L'huile lourde de houille n'a point eu jusqu'ici d'applications multipliées, elle sert aujourd'hui presque exclusivement à imprégner les traverses de chemins de fer et les bois destinés à un séjour prolongé à l'humidité. Depuis quelques années, l'industrie des métaux l'a utilisée comme combustible.

On désigne sous le nom d'*huiles lourdes* les produits de la distillation du goudron, dont la densité est un peu supérieure à celle de l'eau, et dont le point d'ébullition est compris entre 210 et 300° environ. Quand il est débarrassé de la naphtaline en excès, c'est un produit très-fluide, de couleur rougeâtre et d'une odeur relativement faible ; il paraît constitué uniquement par un mélange d'hydrocarbures, dont quelques-uns ont été découverts et étudiés par M. Berthelot.

Insoluble dans l'eau, cette huile lui communique cependant son odeur. Le liquide ammoniacal des fosses paraît la dissoudre en quantité notable et contribue par là à en augmenter l'activité. Traitée par les alcalis caustiques, elle conserve au même degré ses propriétés antiputrides ; on ne pourrait donc les rapporter à la présence accidentelle d'une petite quantité de phénol ordinaire ou de ses isomères.

Quand on ajoute de 3 à 5 millièmes d'huile lourde au mélange des produits liquides et solides avant leur putréfaction, leur odeur ne tarde pas à disparaître ; une faible quantité d'am-

moniaque, provenant de la décomposition de l'urée, se manifeste et communique à toute la masse une odeur particulière peu intense qui rappelle celle de la méthylaniline. Un pareil mélange a été conservé pendant une année sans que la putréfaction se soit manifestée.

Les deux expériences suivantes ont été faites à la mairie du VIII° arrondissement :

1° Sur deux réservoirs de 1 hectolitre de capacité. Dans l'un, l'*huile lourde* a été ajoutée après son emplissage qui a duré quinze jours; dans l'autre, l'*huile* a été mise dans le vase vide, et il a été rempli dans le même temps que le précédent : des deux côtés, la putréfaction est arrêtée complétement.

2° Sur une fosse cubant 40 mètres, pleine à moitié, et dont la vidange ne doit être opérée que dans un an environ, l'odeur est nauséabonde, le dégagement d'ammoniaque continu. On y jette 3 litres par mètre cube. Au bout de quelques jours, toute odeur a disparu, même celle d'ammoniaque, au point de faire douter de l'existence de la fosse; l'absence de fermentation est complète.

Les premières chaleurs du printemps, si favorables au développement des ferments, et celles de ces derniers mois n'ont modifié en rien les conditions antérieures de l'expérience.

Il nous paraît certain que cette dose de 3 millièmes pourra être abaissée encore, si, au lieu d'agir sur des produits déjà en pleine putréfaction, on a soin de jeter l'*huile lourde* dans la fosse immédiatement après la vidange.

Cette propriété antiparasitaire de l'huile lourde pourra certainement être utilisée bien souvent pour d'autres objets.

Lettre de M. de Vry aux rédacteurs du Journal de pharmacie et de chimie.

Messieurs et très-honorés confrères,

En lisant, à la page 74 du numéro du *Journal de pharmacie et de chimie* de juillet dernier un article intitulé : « *Influence des engrais sur les Cinchonas et la production des alcaloïdes ;*

par M. Brohugton », j'ai été frappé par le nom de *quinidine* donné dans cet article à un des alcaloïdes contenus dans les écorces de Cinchona succirubra et de C. officinalis. Mes nombreuses analyses de ces deux écorces m'ont démontré qu'elles contiennent des quantités notables de l'alcaloïde désigné en 1853 par M. Pasteur sous le nom de *cinchonidine*, tandis qu'elles ne renferment qu'exceptionnellement des traces de la vraie quinidine découverte par MM. Henry et Delondre et dont le nom a été maintenu par M. Pasteur dans son remarquable travail. Je ne puis donc admettre qu'un chimiste aussi distingué que M. Broughton ait trouvé une proportion si grande de *quinidine* dans les écorces citées. La seule explication que je puisse en donner, c'est que la rédaction du journal *Zeitschrift d. allg. Oesterr. Apothekervereins*, 20 octobre 1873, duquel M. Méhu a extrait l'article dont il est question, avait changé de sa propre autorité le nom de *cinchonidine*, employé probablement par M. Broughton, en celui de *quinidine*. En consultant le numéro du 4 janvier 1873, page 521, du journal anglais *Pharmaceutical Journal*, je me suis assuré que ma supposition était fondée et que M. Broughton n'a pas mentionné une seule fois le nom de *quinidine* dans cet article, mais bien celui de *cinchonidine*. C'est dans l'intérêt de la valeur scientifique de votre journal, ainsi que dans l'espoir de faire disparaître la déplorable confusion qui existe encore au sujet de la dénomination des différents alcaloïdes du genre Cinchona que je prends la liberté de vous adresser ces observations.

Agréez, etc. J. E. de Vry.

VARIÉTÉS.

Sur le vernissage des poteries communes; par M. Constantin, pharmacien à Brest. — Nous avons déjà fait connaître (1) les intéressants travaux de M. Constantin pour

(1) *Journ. de pharm. et de chim.*, t. XIX, p. 236.

rendre le vernis des poteries communes moins dangereux pour la santé.

En rendant compte de ces premières recherches, nous avions engagé M. Constantin à les continuer et à trouver un vernis dont le plomb fût complétement exclu. Le savant pharmacien de Brest s'est mis immédiatement à l'œuvre. Il a compris, en effet, que les encouragements très-mérités dont il avait été l'objet devaient être un puissant stimulant pour lui, et qu'il était trop près du but pour que ses efforts ne vinssent pas à bout de surmonter les obstacles qui l'en séparaient encore.

M. Salvetat vient de faire connaître à la Société d'encouragement que M. Constantin avait enfin trouvé, pour la poterie commune, un vernis d'un prix peu élevé et tout à fait exempt de plomb.

Le nouveau vernis de M. Constantin a la qualité, la dureté et l'inaltérabilité du verre ; il ne contient aucune parcelle de composé plombeux, et son emploi doit éviter à tout jamais le danger d'intoxication provenant de l'usage des poteries communes. Il propose deux formules :

1° 100 parties de silicate de soude à 50°, 15 parties de quartz en poudre, 15 parties de craie de Meudon ;

2° 100 parties de silicate de soude à 50°, 15 parties de craie de Meudon et 10 parties de borax.

Ce dernier élément cause une certaine augmentation dans la dépense, mais il rend le verre plus fusible et ajoute au brillant et a la dureté de la glaçure.

La première formule exige un feu plus vif pour cuire la poterie ; ce qui dans le cas particulier des poteries de Lannilis, près de Brest, la rapproche de la nature du grès-cérame. L'expérience fera connaître s'il vaut mieux, avec un peu plus de dépense, conserver à la terre cuite ses qualités premières en évitant de la rapprocher des terres cuites en grès. Ces glaçures peuvent d'ailleurs recevoir la coloration verte par le cuivre, brune ou violette par le manganèse, et elles offrent le grand avantage d'être inattaquables par l'acide acétique monohydraté, par l'acide azotique à 40° et même par l'acide sulfurique à 66°.

M. Constantin vient de rendre ainsi un nouveau service à l'art de la céramique commune, et l'exemple que les poteries

de Bretagne donnent aux fabricants de poteries ordinaires ne peut tarder de le propager dans les différentes parties de la France où l'on s'occupe de la production de ces sortes de terres cuites. T. G.

Empoisonnement par la nitrobenzine. — Le Dr Limasset a publié dans l'*Union médicale* une observation d'empoisonnement par la nitrobenzine. Un homme atteint de la gale se frictionne un soir avec un liniment à la nitrobenzine; il se couche, s'endort et se réveille le lendemain matin avec un léger mal de tête, qui ne l'empêche pas de se rendre à son travail. Il s'assied cependant peu de temps après et s'endort. — Il se réveille bientôt les doigts engourdis et la tête étonnée. Son visage offre une teinte bleue qui se prononce de plus en plus. — On l'emporte chez lui, la face tirée, livide, cyanosée; les mains froides et violettes, vomissements d'un rouge vineux, intelligence intacte. — Le malade exhale une odeur d'amandes amères qui se répand dans sa chambre; les vomissements, d'abord rouges, deviennent jaunes puis noirs, urines inodores, l'haleine seule et la peau exhalent l'odeur d'amandes amères; le pouls est à 82, la température de 38°,2; une saignée donne du sang noir qui devient rouge vermeil au contact de l'air. — Huit jours après la friction, le malade retournait à son travail; les crachats étaient encore légèrement odorants, la teinte bleue à peine visible. — Il était du reste guéri de sa gale.

Les quinquinas dans l'Inde. — Le *Journal de thérapeutique* reçoit du Dr Edward Nicholson, médecin attaché au service de l'armée anglaise dans l'Inde, des renseignements qui ne manquent pas d'importance. Ces renseignements montrent que la culture de la précieuse écorce suit, sous la direction du gouvernement colonial, une marche rapidement progressive.

Dans la seule présidence de Madras, l'inventaire des quinquinas au 31 juillet 1873 peut se dressser ainsi, suivant le Dr Nicholson :

	Nombre de pieds
Cinchona succirubra.	1,215,963
C. Calysaya var. frutex.. — var. Vera.	54,881
C. Officinalis var. Condaminea.	1,183,159
— var. Bonplandiana.	87,509
— var. Crispa.	4,355
— var. Lanceolata.	9,625
C. Lancifolia..	279
C. Nitida.	2,786
C. Innominée.	8,500
C. Micrantha.	46,730
C. Peruviana.	3,389
C. Pitayensis.	25,412
Espèces diverses.	425
C. Angustifolia.	6,214
Soit.	2,649,227

Dans le deuxième trimestre de l'année 1873, ces plantations ont fourni à la fabrication d'alcaloïdes de Madras :

	Kilogr.
Écorce verte de tronc.	5,063
— — de branches.	13,646
— renouvelée après dépouillement.	1,178
Soit.	19,887

Ont été expédiés en Angleterre :

Écorces sèches.	10,748
Soit.	30,635

Ce chiffre représente la récolte de trois mois, et suppose une quantité d'alcaloïde qu'on peut évaluer environ à 1,531 kilogr. d'alcaloïdes divers.

On voit en outre que les espèces qui donnent le plus de quinine telles que les Cinchona succirubra, calisaya et condaminea entrent en majorité dans la plantation.

Le D[r] Nicholson ajoute que, en admettant que les plantations du nord de l'Inde puissent donner autant que celles du Midi, et en tenant compte des plantations des particuliers, on pourrait évaluer à 100,000 kilogr. la récolte fournie actuellement par toutes ces plantations encore jeunes. A. B.

Vente de médicaments homœopathiques. — La Cour d'appel de Bruxelles a confirmé le jugement qui condamne le docteur Campenhout pour avoir fourni des médicaments homœopathiques à ses malades depuis trois années. L'arrêt de la Cour est basé sur la loi du 12 mars 1818 et sur les considérants suivants : 1° Il est absolument interdit au médecin d'exercer également la pharmacie alors même qu'il serait diplomé comme docteur en pharmacie, sauf dans les cas expressément prévus par la loi ; 2° La fourniture des médicaments est interdite aux médecins ; 3° Le prévenu n'est pas recevable à alléguer que c'est gratuitement qu'il a distribué les remèdes à ses malades ; 4° Il est contraire au système de la loi qu'un intermédiaire, même obligeant et désintéressé, supprime tout rapport entre le pharmacien et le malade, et que le pharmacien fournisse des remèdes en gros au médecin, qui se réserve d'en faire la distribution ; 5° En agissant ainsi le médecin et le pharmacien s'affranchissent de la responsabilité spéciale que la loi leur impose.

Congrès international des pharmaciens à Saint-Pétersbourg. — Pharmacopée universelle. — M. Méhu, délégué par la Société de pharmacie de Paris au Congrès de Saint-Pétersbourg, est arrivé dans cette ville le 10 août, après avoir visité Prague, Varsovie et Moscou. Il a reçu des organisateurs du Congrès l'accueil le plus bienveillant et l'hospitalité la plus généreuse. Le 12, il a remis a qui de droit la lettre de M. Buignet, secrétaire général de la Société de pharmacie, notifiant son titre de délégué de la Société.

Le Congrès a été ouvert le 13. Dès le matin M. Méhu a fait le dépôt du manuscrit de la Pharmacopée et de cinquante exemplaires imprimés du préambule. Ce dépôt a été très-bien accueilli et une commission a été immédiatement nommée pour examiner l'œuvre de la Société de pharmacie de Paris.

Indépendamment des pharmaciens de Saint-Pétersbourg, le Congrès compte 15 délégués étrangers, 2 de Prague, 3 de Moscou, 1 de Riga, 1 d'Odessa, 1 de Kasan, 2 d'Angleterre, 2 de Vienne (Autriche), 2 de Copenhague, 1 de Paris.

M. de Waldheim, de Vienne, a été nommé président ; les deux

vice-présidents sont MM. Trapp, de Saint-Pétersbourg, et Madzen, de Copenhague. M. Méhu a été nommé secrétaire. Tous les délégués, à l'exception de ceux de France et d'Angleterre, parlant allemand avec facilité, la langue allemande a été adoptée pour les discussions.

Nous nous empressons de faire part à nos lecteurs de ces détails extraits de la première lettre adressée par M. Méhu à M. Boudet, le jour même de l'ouverture du Congrès.

Spécialités pharmaceutiques. — M. le ministre de l'instruction publique a prié l'Académie de médecine de vouloir bien définir d'une manière nette et précise ce que l'on doit entendre par *spécialités pharmaceutiques* ou *remèdes spéciaux et nouveaux.*

Ces produits devant former, dit-il, la base d'un impôt proposé à l'Assemblée nationale, il importe, pour les frapper, que l'administration des finances puisse les désigner et les reconnaître exactement.

Une commission composée de MM. Bussy, Chatin, Boudet, Gobley, Regnauld, Buignet et Th. Roussel est chargée d'examiner la question posée par le ministre des finances.

Arrêté nommant les membres de la commission appelée à déterminer les conditions à remplir pour concourir au prix de 300,000 francs à décerner à l'auteur d'un procédé efficace et pratique contre le phylloxera.

Sont nommés membres de la commission : MM. Dumas, président, Viennet, de Grasset, Martel, Causse, le marquis de l'Espine, Duchartre, Gaston Bazille, Halna du Fretay, Henri Marès, Planchon, Porlier, Régis.

Par arrêté en date du 16 juillet 1874, des concours pour les emplois de suppléants s'ouvriront le 17 février 1876, savoir : près l'École préparatoire de médecine et pharmacie de Besançon, pour la chaire de chimie et de pharmacie ; de Limoges, pour la chaire de chimie et de pharmacie ; de Reims, pour la chaire de chimie et de pharmacie ; de Rennes, pour la chaire de chimie et de pharmacie ; de Toulouse, pour la chaire de thérapeutique et d'histoire naturelle.

En exécution du règlement du 10 avril 1873, concernant le mode d'admission et de concours dans le corps de santé de la marine, un concours s'ouvrira dans les Écoles de médecine navale de Brest, de Rochefort et de Toulon, le 15 septembre 1874, dans le but de pourvoir à vingt-cinq emplois d'aide-médecin et à quatre emplois d'aide-pharmacien.

L'École supérieure de pharmacie de Montpellier vient d'accorder le diplôme de pharmacien à mademoiselle Doumergue.

M. Planchon est nommé correspondant national de l'Académie de médecine dans la section de physique, chimie et pharmacie.

M. Chauffard, professeur à la Faculté de médecine de Paris, est nommé inspecteur général de l'instruction publique pour l'ordre de la médecine.

Notre collaborateur, M. Léon Soubeiran, est nommé professeur de pharmacie à l'École supérieure de Montpellier.

M. Balland est nommé pharmacien-major de 2e classe.

REVUE DES TRAVAUX DE PHARMACIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

Sur l'huile essentielle du Ledum palustre L. (Romarin sauvage); par M. J. Trapp (1). — En soumettant à la distillation à la vapeur une grande quantité de fleurs de cet arbrisseau recueillies pendant l'été de 1869, l'auteur a obtenu plus d'un kilogramme d'huile essentielle. Toute récente, c'est un liquide de consistance épaisse, de couleur jaune, moins dense que l'eau, d'une odeur pénétrante. Abandonnée à l'air, cette huile se solidifie en une masse cristalline, soluble à chaud dans l'alcool à 95 p. 100, et formant par le refroidissement dans ce liquide

(1) *Pharmaceutische Zeitschrift für Russland*, 15 mai 1874.

des prismes brillants, incolores, qui peuvent atteindre 2 et 3 pouces de longueur.

La partie liquide s'épaissit lentement quand on la laisse à l'air ; elle prend peu à peu la consistance de l'huile de ricin, et, en absorbant l'oxygène de l'air, elle se transforme en une masse transparente dans laquelle il se forme des cristaux. Si l'on abandonne à l'air cette masse gélatinoïde, elle perd sa transparence, et devient blanche et opaque.

Les cristaux prismatiques ou camphre de *Ledum*, obtenus au moyen de l'alcool et de l'éther, ont une odeur qui n'est pas désagréable, une saveur très-forte ; ils sont insolubles dans l'eau, et la chaleur les volatilise sans résidu. Au contact de l'iode ou du brome, ils détonent ; un courant de chlore les transforme en une masse noire. L'acide sulfurique les dissout sans se colorer ; une légère addition d'acide azotique à cette solution sulfurique donne une belle coloration violette, semblable à la réaction d'un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique sur la strychnine, mais d'une plus longue durée.

L'analyse élémentaire a prouvé qu'ils se composent de

	I.	II.
Carbone..	83,79	83,41
Hydrogène.	11,73	11,40
Oxygène.	4,48	5,19

Ces chiffres correspondent à la formule $C^{28}H^{24}O$ ou $C^{56}H^{48}O^{2}$.

Analyse du sang d'un leucémique; par M. DE GORUP-BESANEZ (1). — Le sang à étudier était coagulé ; le caillot avait la couleur blanc rosé et l'aspect marbré caractéristiques de la leucocythémie; son volume s'élevait de 450 à 500 centimètres cubes; le sérum était trouble, laiteux, sa réaction alcaline. Le caillot divisé autant que possible fut pressé dans un petit sac de lin ; le liquide exprimé, réuni au sérum mis de côté, fut versé peu à peu dans de l'eau en ébullition. La séparation de la matière albumineuse ne fut pas tout d'abord complète, le liquide restait trouble et alcalin, quelques gouttes d'acide acétique le rendirent limpide en même temps qu'elles détermi-

(1) *Neues Repert. für Pharm.*, 1874, p. 135.

nèrent la coagulation plus parfaite des matières albumineuses. Le liquide brun donna pendant son évaporation une petite quantité d'une substance albumineuse sous la forme de pellicules semblables à celles de la caséine. Concentré en consistance de sirop clair, puis abandonné à lui-même dans un lieu froid, ce liquide se prit en une masse gélatineuse. Celle-ci fut traitée d'abord par l'alcool bouillant et le liquide mis de côté; le résidu soumis à l'action de l'eau bouillante ne laissa indissoute qu'une petite quantité d'albumine coagulée. La solution aqueuse, additionnée de plusieurs fois son volume d'alcool à 90°, donna un précipité qui fut lavé à l'alcool, et se redissout dans l'eau, à l'exception d'un petit résidu sans importance; la solution aqueuse, de nouveau concentrée, se prit en masse gélatineuse, comme une solution de glutine. Cette solution était précipitable par le tannin, par les bichlorures de mercure et de platine; les acides minéraux ou organiques étaient sans action sur elle; les sels d'alumine, de fer, de cuivre, de mercure la troublaient à peine, ainsi qu'il arrive avec les solutions de glutine. Mais le sous-acétate de plomb, le mélange d'acide acétique et de cyanoferrure de potassium précipitaient cette solution, tandis que ces réactifs sont sans action sur les solutions de glutine.

Tandis que les solutions de glutine, étudiées par MM. de Bary et Hoppe-Seyler, dévient vers la gauche le plan de la lumière polarisée, la solution de la substance extraite du sang de ce leucémique n'a aucune action sur la lumière polarisée. Ce sang ne contient donc qu'une substance différente de la glutine.

Le liquide alcoolique mis de côté, concentré en consistance sirupeuse, ne donne pas de substance cristalline, même après un long repos; le résidu se dissout complétement dans l'eau, et la solution sursaturée d'ammoniaque et précipitée par le nitrate d'argent donne un précipité qui a la plus grande ressemblance avec la combinaison d'hypoxanthine et d'oxyde d'argent. Le liquide filtré, additionné d'acide sulfurique (après avoir séparé le chlorure d'argent), donne de l'acide formique et des acides gras riches en carbone, probablement de l'acide propionique. La présence de l'acide acétique a été constatée.

L'acide lactique a été recherché dans le résidu de la distillation; dans ce but on a agité ce résidu avec de l'éther tant que ce liquide s'est coloré; la liqueur acide abandonnée à l'évaporation spontanée a laissé un résidu acide, sirupeux, qui a été versé dans un lait de chaux bouillant; la liqueur filtrée, abandonnée longtemps à elle-même dans un milieu froid, n'a pas déposé de cristaux de lactate de chaux. Cette solution fut évaporée à siccité au bain-marie, le résidu épuisé à chaud par l'alcool; la liqueur alcoolique filtrée ne donna pas non plus de lactate de chaux. Enfin, cette liqueur fut agitée dans un tube avec de l'éther qui sépara des flocons blancs, légers, d'apparence cristalline, qui peu à peu se montrèrent dans tout le liquide. Le microscope fit voir qu'ils étaient amorphes, par conséquent il n'y avait pas de lactate de chaux. Jetés sur un filtre, ces flocons tombèrent rapidement en deliquium.

Toute la matière fut de nouveau desséchée, reprise par l'eau, et la solution aqueuse, rendue neutre par l'acide sulfurique, fut agitée avec de l'éther. La couche d'éther décantée, évaporée au bain-marie, laissa un résidu sirupeux, très-acide, exempt d'acide sulfurique, car le chlorure de baryum ne le troublait pas. La solution, bouillie avec du carbonate de zinc, donna une liqueur filtrée neutre qui déposa des cristaux assez semblables à ceux du lactate de zinc, mais un peu différents. La grande solubilité du sel de chaux et l'état amorphe de ce sel calcaire ne peuvent pas non plus faire admettre la présence de l'acide lactique.

Le précipité argentifère obtenu avec un des liquides précédents additionné d'ammoniaque a servi à la recherche de l'hypoxanthine; il a été divisé dans l'eau, décomposé par l'hydrogène sulfuré; le sulfure d'argent a été séparé et le liquide, évaporé à siccité, laissa un résidu légèrement jaune, soluble en grande partie dans l'acide sulfurique dilué. Le résidu insoluble n'était pas formé d'acide urique; la solution sulfurique, sursaturée par l'ammoniaque, est restée claire; en y ajoutant de l'azotate d'argent, elle a donné un précipité, lequel, après avoir été lavé, a été dissous dans l'acide azotique bouillant. Pendant le refroidissement de cette liqueur acide, il s'est déposé des aiguilles microscopiques d'azotate d'argent et d'hypoxanthine

du poids de $0^{gr},092$ correspondant à $0^{gr},041$ d'hypoxanthine.

Ce sang a donc donné : 1° une matière optiquement différente de la glutine; 2° de l'hypoxanthine en très-faible quantité; 3° de l'acide formique et des acides gras volatils riches en carbone; 4° un acide non volatil différent de l'acide lactique. Il ne contenait ni xanthine, ni acide urique, ni leucine, ni tyrosine.

Préparation du cœsium; par M. SHARPLES (1) — La lépidolite est réduite en poudre fine et traitée à chaud avec de l'acide fluorhydrique jusqu'à ce qu'elle soit entièrement décomposée. A l'aide de l'acide chlorhydrique, on se débarrasse de l'acide silicique et de l'excès d'acide fluorhydrique; la masse est ensuite portée à une douce température, et, après son refroidissement, traitée avec de l'eau chaude. La solution aqueuse est alors filtrée, puis évaporée en présence d'un grand excès d'acide chlorhydrique. S'il se produit un précipité on ajoute de l'eau de façon à le redissoudre, puis une solution de chlorure d'étain, en ayant soin d'en éviter un excès. Il se sépare aussitôt un sel double, que l'on purifie par des lavages à l'eau et par une nouvelle précipitation par l'acide chlorhydrique. L'hydrogène sulfuré permet d'isoler l'étain de la solution aqueuse; on peut encore s'en débarrasser en évaporant la solution aqueuse avec un excès d'acide azotique. Le chlorure de cœsium ainsi obtenu sert à préparer à l'état de pureté tous les autres sels.

Vaseline; par M. ROBERT CHEESEBROUGH (2). — La vaseline n'est pas bien connue dans sa composition. On la regarde comme de l'essence de pétrole. Son mode de préparation semble tenu secret, bien que la drogue soit brevetée.

Sur la résine de la scammonée; par M. SPIRGATIS (3). — La résine de la scammonée ou scammonine est-elle identiquement celle que l'on extrait par l'alcool de la racine du *Convolvulus Scammonia*, Linné? Tel est le problème que vient de ré-

(1) *Archiv. der Pharm.*, 1873, p. 537, et *The american Chemist.*
(2) *American Journal of Pharmacy*, d'après *Chemical News*, août 1873.
(3) *Neues Repert. für Pharm.*, 1874, p. 260.

soudre affirmativement M. le professeur Spirgatis. La résine a été préparée par la méthode ordinaire, traitement des racines par l'eau, puis par l'alcool, décoloration de la teinture alcoolique par le noir animal, distillation de l'alcool et lavage de la résine à l'eau chaude.

Entre cette scammonine et celle obtenue récemment de la scammonée ou scammonium d'Alep, l'auteur n'a pas réussi à signaler la plus petite différence. Toutes les deux étaient amorphes, incolores, transparentes, sans saveur ni odeur; elles donnaient les mêmes phénomènes par l'action de la chaleur, et se comportaient exactement de la même manière vis-à-vis de l'alcool, le chloroforme, l'éther, le pétrole, l'essence de térébenthine, l'acide acétique, l'acide sulfurique concentré, la potasse ou la soude caustiques ou carbonatées, l'ammoniaque; il y avait également identité des réactions de leurs solutions alcooliques vis-à-vis de l'acétate de cuivre, de l'acétate de plomb neutre ou basique, de l'azotate d'argent, du perchlorure de fer. La résine pure se dissout même à froid dans l'essence de térébenthine; c'est donc à tort que l'on a dit que l'on pouvait y reconnaître l'addition de la colophane au moyen de ce réactif, puisque la colophane et la scammonine sont toutes deux solubles dans ce réactif.

L'analyse élémentaire des deux résines de scammonée a donné les mêmes résultats.

Sur le savon vert ou savon mou; par FR. LEHLBACH (1). — L'huile employée en Irlande et en Ecosse à la fabrication du savon vert est l'huile de poisson; on la remplace fréquemment dans tous les pays par l'acide oléique des fabriques de bougie (2).

A cause des nombreuses impuretés qui souillent les produits du commerce, l'auteur conseille de préparer dans les pharmacies le savon mou destiné aux usages médicaux. La solution de potasse caustique de la pharmacopée des États-Unis ne contient que 5 1/2 p. 100 de potasse fondue; elle n'est pas suffi-

(1) *The Pharmacist*, juin 1874, d'après *Proceed. Amer. Pharm. Association.*

(2) Consultez: *Journal de pharmacie et de chimie*, 4e série, 1873 t. XVII, p. 247 et 331.

samment concentrée pour la saponification, il faut élever son titre à 8 p. 100. Voici la formule conseillée par M. Lehlbach :

Huile d'olives (16 onces troy). .	500 grammes.
Potasse (6 onces troy).	186 —
Eau.	Q. S.

Dissolvez d'abord 5 onces troy (155gr,5) de potasse dans 2 pintes (1,133 gr.) d'eau, mélangez 250 grammes de cette solution à l'huile d'olives contenue dans une capsule de porcelaine placée sur un feu doux, puis versez graduellement le reste de la solution de potasse. Agitez sans cesse le mélange jusqu'à ce qu'il ait pris une couleur jaune et une consistance de gelée. Dissolvez alors l'once de potasse mise à part dans 2 pintes d'eau, versez la solution dans la masse, puis évaporez de nouveau en consistance convenable. Quand la saponification est parfaite, une prise d'essai du savon, agitée avec de l'éther, ne cède rien à ce liquide et ne tache pas le papier. C'est à l'espèce de potasse de ce savon qu'il faut attribuer la plus grande partie de ses usages. La quantité d'eau doit varier avec la consistance que l'on veut obtenir ; elle a besoin d'être un peu plus forte en hiver.

Sur le maté ; par M. Pizarro (1). — Le maté est un arbrisseau (*Ilex paraguayensis*, St-Hil.) qui vit sur les bords des affluents du Parana et du Paraguay, entre le 18e et le 22e degré de latitude sud. On en fait la récolte du mois de décembre au mois d'août. On en coupe les jeunes branches, on les passe au-dessus d'un feu flambant, après quoi on sépare les feuilles, on les expose pendant vingt-quatre heures devant un faible feu, puis on les pile à l'aide d'un pilon de bois.

Trois échantillons de maté ont donné à l'analyse :

	I.	II.	III.
Théine.	0,48	0,62	1,15
Acide tannique.	5,50	4,10	4,50
Résine.	1,50	2,00	2,25
Sels minéraux.	5,53	5,20	4,82

Le Brésil a exporté 6,808,056 kilogrammes de maté pendant l'année 1860-1861. L'exportation s'est élevée à 9,507,086 kilogrammes pendant l'année 1870-1871. C. Méhu.

(1) *Zeitschrift d. allg. Oesterr. Apotheker-Vereines*, 10 mai 1873, Consultez ce recueil, 4e série, t. XI, 1870, p. 485, et t. IX, 1869, p. 217.

Note sur la recherche de l'iode; par M. POLLACCI (1). — Bien qu'il existe de nombreux réactifs, d'une grande sensibilité, pour la recherche de l'iode, M. Pollacci croit devoir en recommander deux autres, parce qu'ils lui paraissent plus sensibles encore que ceux dont les chimistes ont conseillé l'emploi jusqu'ici. Ce sont les vapeurs d'acide hypoazotique et l'hypochlorite de chaux dissous dans l'eau distillée. Il importe de faire observer de suite que l'acide nitrique nitreux et l'hypochlorite de soude ne donnent pas d'aussi bons résultats que les réactifs précédents.

L'acide hypoazotique et l'hypochlorite de chaux peuvent être employés dans toutes les circonstances, mais particulièrement dans la recherche de l'iode contenu dans l'urine. A cet effet, on introduit dans un tube de 3 à 4 centimètres cubes d'urine, on y ajoute quelques gouttes d'empois d'amidon d'une consistance convenable, et après avoir agité le mélange, on y fait arriver des vapeurs d'acide hypoazotique qui produisent instantanément la coloration bleue si connue de l'iodure d'amidon. Le moyen le plus simple et le plus expéditif de se procurer ce réactif consiste à faire réagir dans un petit ballon l'acide nitrique sur de la tournure de cuivre ou de fer. Il se dégage ainsi de l'acide hypoazotique que l'on conduit dans l'urine au moyen d'un tube en verre. On reconnaît, en opérant ainsi, 1/60,000 d'iodure de potassium.

Outre la sensibilité, l'acide hypoazotique présente le précieux avantage, même employé en excès, de ne pas détruire la coloration qui résulte de l'action de l'iode sur l'amidon. Lorsqu'au contraire on le mêle avec de l'acide nitrique, la couleur bleue disparaît assez rapidement. Ce résultat est dû à l'action que cet acide exerce sur la matière amylacée.

L'hypochlorite de chaux dissous dans huit parties d'eau distillée est aussi un réactif extrêmement sensible de l'iode contenu dans l'urine. Lorsqu'on veut s'en servir, on introduit dans un tube le mélange d'urine et d'empois d'amidon et l'on y ajoute à l'aide d'un tube plein en verre quelques gouttes de

(1) *Annali di chimica.*

solution d'hypochlorite de chaux en ayant le soin d'imprimer à ce tube un léger mouvement rotatoire. Si l'urine contient de l'iode, la coloration bleue se manifeste immédiatement. Il importe de remarquer qu'un excès de réactif détruirait la couleur bleue, comme le chlore, le brome, l'eau régale, l'acide nitrique et le permanganate de potasse ajoutés après l'acide sulfurique. Ces réactifs sont également très-sensibles, mais l'hypochlorite de chaux semble préférable.

Lorsque l'urine ne contient que des traces d'iodure, 1/300,000, par exemple, il est nécessaire, pour le reconnaître, d'évaporer dans une capsule en porcelaine 35 à 40 grammes d'urine en consistance d'extrait, puis on détruit par la chaleur la matière organique. Le résidu est traité ensuite à chaud par l'eau distillée ou par l'alcool à 86° centésimaux; on filtre la liqueur, on l'évapore et l'on y recherche l'iode. Ce procédé, conseillé par Deschamps, fournit toujours de bons résultats.

P.

REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE
PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

Action de l'acide nitreux sur l'éthylaniline; par M. P. Griess (1). — L'acide azoteux donne lieu à des réactions très-diverses et fort intéressantes qui sont actuellement en Allemagne l'objet d'un certain nombre de travaux.

On sait depuis longtemps que lorsqu'on fait agir l'acide azoteux sur la solution aqueuse d'une monamine primaire dérivée d'un alcool monoatomique, l'alcool se trouve régénéré en même temps que de l'eau et de l'azote sont mis en liberté

$$\underset{\text{Éthylamine.}}{C^4H^7Az} + \underset{\text{Ac. azoteux.}}{AzHO^4} = \underset{\text{Alcool.}}{C^4H^6O^2} + H^2O^2 + 2Az.$$

D'après M. Hunt, une réaction analogue se produit avec les ammoniaques dérivées des phénols.

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VII, p. 218.

$$\underset{\text{Aniline.}}{C^{12}H^7Az} + AzHO^4 = \underset{\text{Phénol.}}{C^{12}H^6O^2} + H^2O^2 + 2Az.$$

L'acide azoteux n'agit pas en donnant des produits aussi simples sur les alcalis secondaires ou tertiaires; aussi ne peut-il pas facilement être employé pour produire et étudier les alcools auxquels se rapportent certains alcalis naturels : dans ces circonstances il se produit des dérivés fort intéressants dont la connaissance est due surtout à M. Griess, et dont ce chimiste poursuit l'étude.

Il y a une dizaine d'années, M. Griess a constaté que l'éthylaniline traitée en solution azotique par l'acide azoteux donne naissance à de l'alcool, de l'eau et de l'azotate de *diazobenzol*

$$\underset{\text{Az. d'éthyl-aniline.}}{C^{16}H^{11}Az, AzH^6O^6} + AzHO^4 = \underset{\text{Az. de diazobenzol.}}{C^{12}H^4Az^2.AzHO^6} + C^4H^6O^2 + H^2O^2.$$

D'après de nouvelles recherches du même auteur, cette transformation ne s'opère que sur une petite proportion du produit et il se forme surtout une nouvelle combinaison $C^{16}H^{10}Az^2O^2$, *la nitroso-éthyl-aniline*, que l'on peut représenter par la formule

$$\left.\begin{matrix} C^{12}H^5 \\ C^4H^5 \\ AzO^2 \end{matrix}\right\} Az.$$

La nitroso-éthyl-aniline s'obtient facilement en faisant passer un courant d'acide azoteux dans l'éthylaniline en solution chlorhydrique étendue : la solution se trouble et laisse déposer un liquide huileux qu'on purifie en le distillant dans un courant de vapeur d'eau. C'est un corps plus dense que l'eau, à odeur de nitrobenzine, soluble dans l'éther et l'alcool, ne se combinant pas aux acides, susceptible de régénérer l'éthylaniline sous l'influence de l'hydrogène naissant.

Action de l'acide nitreux sur les phénols; par M. C. Liebermann (1). — **Action de l'acide nitreux sur l'orcine**; par M. P. Weselsky (2). — **Action de l'acide nitreux sur la phloroglucine**; par M. R. Benedikt (3). — En s'occu-

---

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VII, p. 247.

(2) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VII, p. 439.

(3) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VII, p. 445.

pant de l'orcéine, matière colorante de l'orseille, et de sa formation par l'action simultanée de l'air et de l'ammoniaque sur l'orcine, M. Liebermann a constaté l'existence dans le produit de deux composés qu'il représente par les formules $C^{28}H^{13}AzO^{6}$ et $C^{28}H^{12}Az^{2}O^{6}$, et qui dérivent de l'orcine par fixation d'azote. Or l'oxygène de l'air, en réagissant sur l'ammoniaque, peut donner naissance à de l'acide azoteux et à de l'eau :

$$AzH^{3} + 6O = AzHO^{4} + H^{2}O^{2}.$$

L'auteur a été ainsi conduit à rechercher si l'orcéine ne résulterait pas de l'action de l'acide azoteux sur l'orcine.

Si l'on dissout de l'orcine dans de l'acide sulfurique et si l'on ajoute ensuite à la liqueur de l'azotite de potasse pulvérisé, la solution se colore en pourpre et laisse déposer, lorsqu'on la traite par l'eau, des flocons rouges solubles dans les alcalis en donnant une liqueur cerise fluorescente. Ce produit n'est pas de l'orcéine.

Si l'on traite comme l'orcine, phénol diatomique du toluène, les autres phénols, on obtient dans les mêmes conditions des matières colorantes assez remarquables. Ces réactions peuvent être obtenues facilement avec de l'acide sulfurique chargé de vapeurs nitreuses. Le phénol ordinaire produit ainsi une solution d'un bleu très-brillant, précipitable par l'eau en flocons bruns que les alcalis dissolvent pour former une liqueur bleue. Le crésylol, le thymol et la phloroglucine donnent lieu également à des réactions colorées brillantes. Il en est de même avec certains alcaloïdes, mais, dans ce cas sans doute, par une réaction secondaire.

D'autre part M. P. Weselsky, qui antérieurement avait étudié l'action de l'acide azoteux sur la résorcine, a soumis également l'orcine à l'action de l'acide azoteux. Les résultats obtenus par lui avec l'acide nitrique chargé de vapeurs nitreuses sont conformes d'une manière générale à ceux auxquels M. Liebermann est parvenu un peu différemment.

Enfin, comme M. Liebermann, M. Benedikt s'est occupé de l'action du même réactif sur la phloroglucine. D'après lui il n'y a pas toujours production d'un dérivé azoté. Il se forme en premier lieu une matière colorante brune à aspect mordoré,

soluble dans les alcalis, en formant une liqueur pourpre que l'hydrogène naissant décolore rapidement, mais qui peut ensuite à l'air reprendre sa teinte primitive. Cette substance, la phloréine, dériverait de la phloroglucine par perte d'eau et d'hydrogène.

$$2C^{12}H^6O^6 - H^2O^2 - H^2 = C^{24}H^8O^{10}.$$

Phloroglucine. Phloréine.

Nous aurons occasion de revenir sur ces travaux lorsqu'ils seront terminés; ce qui précède a uniquement pour but de signaler le nouveau mode d'action de l'acide azoteux.

Sur la fabrication du carbonate de soude par le carbonate d'ammoniaque; par M. A. Bauer (1). — **Même sujet**; par M. R. Guernsberg (2). — La réaction du bicarbonate d'ammoniaque sur le chlorure de sodium indiquée en premier lieu par M. Turck, étudiée plus tard par MM. Schlœsing et Rolland et appliquée aujourd'hui en grand par M. Solvay à la fabrication du carbonate de soude, a été indiquée précédemment dans ce recueil (3). L'importance qu'elle tend à prendre la rend actuellement l'objet des études de plusieurs chimistes.

MM. Schlœsing et Rolland ont remarqué que dans la double décomposition du bicarbonate d'ammoniaque avec le chlorure de sodium, une notable proportion, un tiers environ, de ces substances échappe à la réaction. M. Bauer a recherché la cause de ce fait, et il a vu que la réaction se trouve limitée par une réaction inverse : si le bicarbonate d'ammoniaque et le chlorure de sodium donnent du bicarbonate de soude et du chlorhydrate d'ammoniaque, inversement le bicarbonate de soude et le chlorhydrate d'ammoniaque donnent du bicarbonate d'ammoniaque et du chlorure de sodium. Dès lors un équilibre s'établit et le mélange conserve une composition constante au point où les deux réactions contraires s'effectuent également dans le même temps.

L'auteur a cherché à appliquer une réaction analogue à la

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VII, p. 272.
(2) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VII, p. 644.
(3) Voir ce recueil, t. XIX, p. 401.

production du carbonate de potasse : le bicarbonate d'ammoniaque réagit sur le chlorure de potassium comme sur celui de sodium, mais la réaction atteint sa limite beaucoup plus tôt, dès que les 22 centièmes du sel potassique ont été transformés. Il ne semble donc pas qu'une fabrication du carbonate de potasse puisse être établie par ce procédé.

M. Guernsberg, remarquant avec raison que la limite de la réaction est dépendante des solubilités relatives des différents sels en présence, a recherché si l'on ne pourrait pas reculer cette limite en faisant varier la température à laquelle on opère, en tenant compte dans tous les cas de ce fait que l'on doit toujours arriver à une solution saturée de sel ammoniac afin de retenir en solution le moins possible de bicarbonate de soude. La température ordinaire serait, d'après l'auteur, la plus favorable.

Action de l'hydrogène sulfuré sur le chloral; par MM. PATERNO et OGLIALORO (1). — On sait que par l'action de l'acide sulfhydrique sur le chloral, M. Byasson a obtenu un sulfhydrate de chloral $C^4HCl^3O^2.S^2H^2$. Antérieurement M. Hagemann, par l'action réciproque des mêmes composés, avait obtenu plusieurs dérivés sulfurés dont un seulement avait été isolé et trouvé correspondant à la formule $(C^4HCl^3O^2)^2, S^2H^2$. En reprenant ces expériences, MM. Paterno et Oglialoro n'ont pu reproduire le corps indiqué par M. Byasson et ont toujours obtenu celui de M. Hagemann. Ce produit est peu soluble à froid dans le chloroforme, fusible à 120°, décomposable en partie à la distillation, altérable par l'acide sulfurique et l'oxychlorure de phosphore. Traité à chaud par le perchlorure de phosphore, il donne différents produits parmi lesquels l'éthylène trichloré. E. JUNGFLEISCH.

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. VIII. p. 412.

Le Gérant : GEORGES MASSON.

2516 Paris. — Imprimerie Arnous de Rivière. rue Racine, 26.

De la combinaison directe de l'acide chromique avec la laine et la soie et de ses applications à la teinture et à l'analyse des vins; par M. E. Jacquemin,

Professeur de chimie à l'École supérieure de pharmacie de Nancy.

On n'a pas considéré jusqu'à présent l'acide chromique comme une matière colorante; ce caractère n'appartenait qu'au chromate de plomb, qui se fixe par double décomposition sur les fibres végétales ou animales.

L'acide chromique en combinaison avec la potasse, le bichromate de potasse, est fréquemment employé pour la teinture en noir à l'aide du bois de campêche, dont l'hématine s'oxyde aux dépens de l'acide minéral; il sert de même comme modificateur de couleurs en impression des tissus, pour rouges, roses, puces au bois de Sainte-Marthe, avec adjonction d'acétate d'alumine dans les deux premiers cas, et de mordant d'alumine et de fer dans le troisième. Le même chromate de potasse fournit par conversion des bruns cachou d'une grande beauté et d'une solidité remarquable, etc.

Il semble résulter de mes expériences que le cercle des applications de l'acide chromique est susceptible d'agrandissement. J'ai reconnu que ce corps, malgré son pouvoir oxydant énergique, possède la propriété de s'unir directement à la laine et à la soie et de produire avec ces fibres d'origine animale, sans les altérer, une combinaison jaune qui résiste aux lavages et savonnages, et m'a paru de nature à être utilisée par l'industrie de la teinture.

Pour obtenir des jaunes purs sur laines blanches, je les passe dans un bain à 60° environ, contenant en carbonate de soude à peu près le cinquième du poids de la laine, afin d'enlever les dernières traces d'acide sulfureux, puis, après lavage, je les entre à tiède dans un bain d'acide chromique composé, par kilogramme de matière à teindre, de

Bichromate de potasse.	60 grammes.
Acide sulfurique à 66°.	60 —
Eau.	40 à 50 litres.

Il suffit de quelques minutes à 30°, pour obtenir un jaune paille de fort belle nuance, mais pour atteindre les foncés je maintiens les écheveaux en les tournant pendant vingt minutes, à une température qu'il est inutile d'élever au delà de 60°. On lave ensuite à grande eau.

Le bain avec les proportions ci-dessus n'est pas épuisé; il reste encore dans la dissolution près d'un sixième d'acide chromique. On pourrait donc réduire ces quantités, mais il faudrait alors plus de temps pour enlever complétement la matière colorante. Dans mes essais, 2 grammes de laine soutiraient entièrement l'acide chromique provenant de 0,1027 de bichromate de potasse traités par 0,098 d'acide sulfurique et laissaient un liquide incolore dans lequel on pouvait à peine constater des traces de sulfate chromique.

Si ce nouveau jaune présente le degré de solidité voulu, ce que je ne saurais affirmer encore, nul doute que les teinturiers ne fassent entrer ce procédé dans la pratique de leur art, car il joint à l'extrême facilité de l'application une qualité indispensable, le bon marché, puisque le prix de revient des matières premières du bain de teinture ne dépasse pas 25 centimes par kilogramme de laine.

Il sera aisé de reconnaître que la couleur jaune fixée sur un tissu est due à l'acide chromique et non au chromate de plomb ou à un jaune organique, parce qu'en incinérant on obtient un squelette vert d'oxyde de chrome qui, fondu avec du nitre, ne donne qu'une solution limpide de chromate de potasse.

Le coton ne se teint pas dans les mêmes conditions. Aussi le passage en acide chromique, étendu et tiède, d'un tissu de laine ou de soie blanche, permettrait-il après lavage de distinguer les fils d'origine végétale que l'on pourrait faire entrer dans les étoffes à prix inférieur.

L'acide chromique combiné à la laine conserve quelques-unes de ses propriétés caractéristiques : il s'unit par passage à froid, à de l'oxyde de plomb du sous-acétate, sans abandonner la fibre animale, et en formant un jaune chromate franc dont la nuance diffère du jaune chromique; il est réduit par l'acide sulfureux à l'état d'oxyde de chrome que la laine retient, tandis que la dissolution renferme de l'acide sulfurique. On peut

charger suffisamment la fibre animale en oxyde de chrome et obtenir des verts solides par passages successifs en bain tiède d'acide chromique, puis en dissolution faible d'acide sulfureux, et ainsi de suite jusqu'à ce que l'on soit arrivé à la hauteur voulue.

Une conséquence ressort de ce fait : puisque l'acide chromique fixé sur la laine n'a pas perdu son pouvoir oxydant, il devra modifier certains bains de teinture, en oxyder les matières colorantes, et, devenu lui-même oxyde de chrome, s'y combiner en cette qualité et engendrer des nuances dont quelques-unes pourront trouver faveur auprès des teinturiers.

Il y a sans doute des exceptions à la règle. Ainsi la laine chromique n'agit pas sur un bain de cochenille; elle absorbe les couleurs de l'aniline sans les modifier et sans que la superposition du rouge ou du bleu sur le jaune paraisse produire pour les foncés une nuance bien sensiblement rabattue.

Lorsque l'on fait passer la laine teinte en acide chromique dans un bain de bois jaune, on obtient à l'ébullition une couleur *réséda* solide.

Plongée dans un bain de fustet, elle fournit la nuance désignée sous le nom de *bismarck*.

Avec la garance elle donne une couleur particulière qui n'est pas le grenat, qui n'est pas le cachou, mais une sorte d'intermédiaire que je ne saurais mieux désigner que par l'expression de *grenat-cachou*.

La couleur de l'orseille se fixe directement sur la combinaison de la laine avec l'acide chromique, mais la nuance *orseille* me semble un peu rabattue.

Avec le bois de brésil on n'obtient qu'une teinte *lie de vin* foncée.

Le campêche m'a donné du brun au lieu du noir que j'attendais, ce qui tient à ce que la petite quantité d'acide chromique fixée sur la fibre animale est incapable de modifier une proportion suffisante d'hématine.

Un mélange de campêche et de brésil produit des gris de fer qui se rapprochent du noir, mais qui renferment trop de bleu : en variant les proportions, on arriverait certainement au noir. En ajoutant d'ailleurs du fustet au bain de teinture pré-

cédent, je suis parvenu à obtenir des noirs supérieurs au noir ordinaire campêche, plus francs, sans rougeur.

Si la teinture peut trouver avantage à se servir de mon procédé pour certaines nuances, réséda, bismarck, grenat-cachou, noir, etc., puisqu'il évite les longueurs du mordançage habituel, ou l'introduction simultanée du mordant et de la couleur dans le bain, pratique qui entraîne parfois une précipitation partielle de cette dernière, l'impression des tissus pourra peut-être à son tour en tenter l'application pour quelque genre. Il suffirait en ce cas de passer le tissu de laine ou de soie en acide chromique, et d'imprimer sur ce fond les couleurs épaissies dont j'ai parlé (couleurs d'aniline, extraits d'orseille, extraits de bois, etc.), qui se fixeraient par vaporisage.

Les propriétés de la laine teinte en acide chromique m'ont très-naturellement conduit à les appliquer à la recherche des couleurs qui servent à falsifier les vins. Si la constatation de la matière colorante qui a transformé un vin blanc alcoolisé en vin rouge ne présente pas en général de difficultés par les réactions chimiques ordinaires, il n'en est plus de même lorsqu'un vin rouge naturel alcoolisé du midi a été allongé d'eau que l'on colore de tant de manières : la couleur naturelle masque les réactions du *corpus delicti*, ou nuit à leur netteté. Or la laine teinte à l'acide chromique, passée en vin naturel, prend, après une ébullition prolongée, une nuance brun clair caractéristique, toujours la même, quelle que soit la provenance du vin. On conçoit dès lors qu'une telle laine, passée en mélange de vin naturel et d'eau colorée frauduleusement, prenne, si la couleur ajoutée est influencée par l'acide chromique, une teinte qui, bien que rabattue par la fixation du pigment naturel, ne laisse pas hésiter sur la nature de la fraude.

Quelques matières colorantes ne sont pas fixées par l'intermédiaire de l'acide chromique, la cochenille par exemple, mais ma méthode d'analyse par teinture n'en est pas moins applicable à ces cas, ainsi que j'espère le démontrer dans une prochaine note, puisqu'il suffit de substituer à l'acide chromique un mordant approprié. C'est par cette méthode que j'ai pu me convaincre que des marchands remplacent aujourd'hui pour leurs fraudes les gros vins teinturiers du midi par la coche-

nille qui, à 12 francs le kilog., leur permet de donner la couleur du vin à un plus grand nombre d'hectolitres d'eau; c'est ainsi que j'ai pu constater que des *caramels rouges pour vins nouveaux* et *pour vins vieux*, qui se vendent à Paris, doivent leur pouvoir colorant aux dérivés de l'aniline.

Sur les albumines du blanc d'œuf, à propos d'une réclamation de M. ARM. GAUTIER; par M. BÉCHAMP.

M. Arm. Gautier a publié une note dans laquelle je suis pris à partie de la façon suivante :

M. Béchamp a aussi annoncé qu'il existait plusieurs albumines dans le blanc d'œuf de poule, et je dois profiter ici de l'occasion pour réclamer mon droit de priorité à cet égard. J'ai publié ces faits plusieurs années avant M. Béchamp, et dans la note précitée l'auteur n'en fait aucune mention, soit qu'il les ait ignorés, soit qu'il ait cru devoir se dispenser, en cette occasion, de suivre les règles dont il a réclamé si souvent l'observance (1).

Je ne répondrai pas au trait final de cette réclamation : je ne me sens pas atteint et je me souviens d'avoir eu son auteur pour élève et pour préparateur; mais je demande la permission de répondre au reproche qui attaque ma dignité. Tous ceux qui me connaissent savent avec quel soin jaloux je signale les travaux d'autrui lorsqu'ils sont sérieux, m'abstenant de critiquer ceux qui me paraissent erronés. Si je n'ai pas cité M. Gautier, c'est qu'il n'y avait pas lieu de le faire. En effet, ma note du mois de décembre dernier était intitulée : *Recherches sur l'isomérie dans les matières albuminoïdes;* elle n'avait pas pour objet une étude particulière de l'albumine du blanc d'œuf, mais la réfutation de l'erreur dans laquelle étaient tombés ceux qui ne voyaient dans les matières albuminoïdes qu'une seule et unique substance.

Ma réponse pourrait se borner là; mais M. Gautier soutiendrait peut-être, malgré ce que j'ai dit des considérations qui m'ont engagé à l'entreprendre, qu'il a été l'inspirateur de mon travail sur le blanc d'œuf : il faut donc que je fasse voir les

---

(1) Voir ce recueil, t. XIX, p. 199.

conséquences des quelques lignes qu'il a publiées sur ce sujet. Que trouve-t-on dans la note du *Bulletin de la Société chimique* (t. XIV, p. 177) à laquelle il me renvoie? Je cite textuellement :

L'albumine du blanc d'œuf contient deux albumines, l'une ayant son point de coagulation maximum à 63°, l'autre vers 74°. La proportion de ces albumines est comme 1 : 5. La première a pour pouvoir rotatoire 43°,2, la seconde 26°; l'auteur fait ses réserves sur ce dernier chiffre. Le blanc d'œuf renferme en outre une matière caséique et de la lactoprotéine... L'albumine de l'œuf serait un albuminate alcalin; sa coagulation serait précédée d'un déplacement de la base, et l'albumine de M. Wurtz serait l'acide de cet albuminate.

Et c'est tout. Faisons le résumé de cela :

L'albumine du blanc d'œuf contient deux albumines. L'albumine de l'œuf est un albuminate alcalin, dont l'acide est l'albumine de M. Wurtz.

Deux affirmations qui se contredisent. Mais laissons cela, pour ne considérer que la première affirmation.

Sans connaître la méthode suivie par M. Gautier pour séparer ses prétendues albumines, je suis certain qu'il n'a étudié que des mélanges avec des produits d'altération. J'en trouve la preuve dans la note même que je viens de transcrire. En effet, l'un des produits examinés a pour pouvoir rotatoire —43°,2; c'est sensiblement le même nombre que j'ai trouvé pour l'albumine totale du blanc d'œuf, et que j'ai publié en 1859 (*Annales de chimie et de physique*, t. LVII, 3ᵉ série, p. 291). L'autre produit, dont le pouvoir rotatoire serait de 26°, malgré les réserves faites, est quelque chose qui n'existe pas dans le blanc d'œuf normal. M. Gautier a beau nous dire aujourd'hui que ce pouvoir rotatoire est de — 26° environ « pour la lumière colorée par le sodium » (indication qui ne figure pas au *Bulletin de la Société chimique*), cela ne change pas sensiblement le résultat.

Ainsi M. Gautier a déterminé le pouvoir rotatoire : 1° du blanc d'œuf normal, rendu impur par une manipulation que je ne connais pas; 2° d'une substance évidemment altérée, que je ne connais pas davantage et dont il ne répond pas. Je le demande, aurais-je pu, si j'avais dû en parler, regarder une affirmation fondée sur de telles données, comme la démonstra-

tion de l'existence de deux albumines solubles dans le blanc d'œuf? Et puis, qu'est-ce qu'une *matière caséique*, etc.?

Pour soutenir qu'il existe dans le blanc d'œuf trois albumines solubles distinctes, dont une zymase, j'ai été plus exigeant à l'égard des preuves. J'ai commencé par doser l'albumine totale du blanc d'œuf et par déterminer son pouvoir rotatoire, après l'avoir soumise à un procédé de purification particulier, dans le but de séparer le glucose et les corps gras; ensuite j'ai dosé la quantité que l'on en précipite par l'extrait de Saturne et pris le pouvoir rotatoire du nouveau produit, et, remarquant que je n'avais pas toute la matière albuminoïde de ma liqueur, j'ai cherché à isoler le reste. C'est dans ce reste que j'ai trouvé la seconde albumine et enfin la zymase du blanc d'œuf. La somme des trois produits représentant exactement le poids de l'albumine du blanc d'œuf employé, je n'avais plus qu'à déterminer que ces produits étaient invariables dans tous les blancs d'œuf. Cela a été long, délicat, et les personnes qui fréquentent mon laboratoire savent que ce sujet m'a occupé bien avant les recherches de M. Gautier.

J'ai publié, à propos de la matière colorante rouge du sang, un aperçu de la méthode de séparation que j'emploie, laquelle évite sûrement les produits d'altération : là est, en effet, la grande difficulté de ce genre de recherches. Une fois isolées et pures, mises à l'abri des microzymas qui les accompagnent dans les humeurs, les matières albuminoïdes jouissent, même au contact de l'air, d'une remarquable inaltérabilité : après deux ans, leur pouvoir rotatoire se retrouve intact. En suivant cette méthode, je me suis assuré que l'albumine soluble de M. Wurtz ne représente guère que la moitié de l'albumine du blanc d'œuf; l'autre moitié est formée des deux autres matières que j'ai caractérisées. La zymase du blanc d'œuf constitue environ le cinquantième de l'albumine totale; c'est elle qui a le pouvoir rotatoire le plus élevé.

Le blanc d'œuf contient trois matières albuminoïdes solubles, dont les pouvoirs rotatoires pour la teinte sensible sont, en nombres ronds : $33^\circ \searrow$, $54^\circ \searrow$ et $71^\circ \searrow$. La rotation a été prise à l'aide du saccharimètre de Soleil; il n'est pas indifférent de négliger d'indiquer ce détail. On va en juger. En examinant

une même dissolution de sucre de canne dans le même tube à l'aide des appareils que je possède de Biot, Cornu et Soleil, j'ai trouvé :

Biot.	Cornu.	Soleil.
Teinte sensible.	Flamme du sodium.	Saccharimètre.
$\alpha j = 17°,3$	$\alpha j = 17°,5$	$\alpha j = 19°$

Or, une détermination du pouvoir rotatoire de l'albumine soluble de M. Wurtz, séchée dans le vide sec, la rotation étant mesurée avec un appareil de M. Cornu, a donné :

$$[\alpha]j = 29°,6 \searrow,$$

nombre encore supérieur à l'un des nombres obtenus par M. Gautier en se servant de la lumière du sodium, mais qu'il ne garantit pas. Le fait que M. Gautier trouve une substance d'un si faible pouvoir rotatoire dans le blanc d'œuf constitue, à mes yeux, une preuve sans réplique qu'il a opéré sur des mélanges altérés. En considérant les pouvoirs rotatoires que j'ai obtenus, on comprend comment un mélange de ces trois matières donne le pouvoir rotatoire moyen de — 42°, qui est celui que j'ai déterminé pour le blanc d'œuf normal. Or, d'après M. Gautier, il y aurait dans le blanc d'œuf, pour une partie de la matière dont le pouvoir rotatoire est à — 43°,2, cinq parties de celle dont le pouvoir est à — 26°. Comment un pareil mélange donnerait-il un pouvoir rotatoire moyen de 42° $\searrow$? Nouvelle preuve que l'auteur n'a pas démontré l'existence de deux matières albuminoides dans le blanc d'œuf.

Pour tous ces motifs, si j'avais dû citer l'œuvre de M. Gautier, je ne l'aurais pas fait, ayant à la critiquer.

Action de l'hypermanganate de potasse sur les sulfures ;

par M. Schlagdenhauffen.

(Suite et fin) (1).

Hydrogène sulfuré. — On admet généralement dans les traités de chimie que l'hydrogène sulfuré décompose l'hypermanga-

(1) Voir ce recueil, t. XX, p. 167.

nate avec formation d'eau et dépôt de soufre. La réaction est plus complexe qu'on ne pourrait le supposer au premier abord; elle varie d'ailleurs suivant le mode opératoire que l'on emploie.

Dans le cas où l'on ajoute l'hypermanganate à une solution concentrée d'hydrogène sulfuré, on obtient immédiatement un précipité brun qui disparaît presque aussitôt pour devenir blanc. L'addition d'une nouvelle quantité d'hypermanganate change la nature du dépôt qui prend une teinte rose et le liquide se colore en jaune. Enfin, en ajoutant une quantité plus considérable de réactif, on finit par obtenir une solution tout à fait limpide et un précipité noir persistant. Cette succession de couleurs du précipité tient à la formation d'oxyde, puis de sulfure manganeux qui prennent naissance comme dans la réaction du caméléon sur les sulfures alcalins. En effet, puisque les solutions sont toujours alcalines en raison de la potasse mise en liberté dès le début de l'opération, on a :

$$3HS + Mn^2O^7KO = 3HO + 3S + Mn^2O^4 + KO,$$
$$2HS + Mn^2O^4 = 2HO + S^2 + Mn^2O^3,$$
$$2HS + Mn^2O^3 = 2HO + Mn^2S^2.$$

Cette dernière équation n'est admissible que si, comme nous le disions plus haut, la réaction se passe dans un milieu alcalin; dans ce cas, il serait préférable de l'écrire sous la forme suivante :

$$K^2S^3 + Mn^2O^3 = K^2O^3 + Mn^2S^3.$$

La coloration jaune qui apparaît dès le début est due à la formation des polysulfures et hyposulfites. En tenant compte de ces produits, on comprend aisément le changement survenu dans le liquide qui, de jaune qu'il était à un moment donné, finit par devenir incolore. Le polysulfure et l'hyposulfite se trouvant en présence d'un agent oxydant assez puissant, finissent nécessairement par se transformer à l'état de sulfate :

$$12HS + 4Mn^2O^7KO = 12HO + 4Mn^2O^4 + S^{12} + 4KO,$$
$$S^{12} + 4KO + K^2S^{10} + S^2O^2KO + KO,$$
$$K^2S^{10} + S^2O^2KO + KO + 4Mn^2O^3 = 4SO^3KO + Mn^2O^3\ 2Mn^2S^2.$$

Si l'on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré, ou si l'on

verse une dissolution de ce gaz dans de l'hypermanganate, la liqueur passe par diverses nuances, variant du violet au brun jusqu'à ce que la décoloration soit complète. A ce moment on constate la formation d'un dépôt abondant de bioxyde de manganèse hydraté, mélangé d'une quantité notable de soufre.

Nous ferons remarquer ici, comme dans le cas précédent, que l'addition d'un grand excès d'hydrogène sulfuré à la solution de caméléon produit les mêmes effets sur le dépôt noir de bioxyde, c'est-à-dire le transforme en protoxyde et en sulfure; de telle sorte qu'à un moment donné le précipité renferme, en proportions variables, du soufre, du bioxyde, du protoxyde et du sulfure de manganèse. Quand on verse la solution d'hydrogène sulfuré jusqu'à ce que la couleur violette du réactif ait disparu complétement, sans toutefois dépasser cette limite, on obtient un dépôt noir constitué uniquement par du bioxyde ne renfermant qu'une minime proportion de soufre.

En résumé, l'hydrogène sulfuré n'est pas oxydé complétement par l'hypermanganate: une grande partie du soufre est transformée en acide sulfurique, mais il en reste toujours qui échappe à l'action oxydante du réactif. Cette dernière portion reste mélangée au bioxyde.

Deuxième partie. — Les détails que nous venons de donner sont de nature à faire pressentir que le dosage des sulfures au moyen du caméléon doit offrir certaines difficulés.

En étudiant la manière dont se comporte l'hypermanganate en présence des sulfures alcalins, nous avons reconnu le parti qu'on peut tirer de ces réactions pour le dosage volumétrique. Péan Saint-Gilles (*Annales de chim. et de phys.*, avril 1859), qui s'était occupé de la solution de ce problème, avait employé un moyen détourné pour arriver à oxyder le soufre qui, selon lui, échappe toujours à l'action du caméléon. Ce procédé très-ingénieux devient inutile, puisque nos expériences démontrent qu'on arrive à des résultats exacts en versant la solution de sulfure dans le caméléon. Il suffit de saisir le moment où la liqueur est complétement décolorée et où le précipité de bioxyde est entièrement formé. Si l'opérateur n'est pas attentif quand il arrive à cette limite, il court risque

de transformer le bioxyde ou son hydrate (suivant que l'on opère dans des liqueurs neutres ou alcalines) en un mélange à proportions variables de soufre, de protoxyde et de sulfure de manganèse.

Nos expériences relatives au dosage des sulfures alcalins ont été faites avec une liqueur titrée d'hypermanganate à 6 p. 100. 100^{cc} de cette liqueur ont été traités par les solutions du sulfure à examiner. Les liqueurs sulfureuses avaient des titres variables de $0^{gr},5$ à 2 grammes p. 100; elles ont été versées par petites portions dans le caméléon, chauffé préalablement au bain marie. La réaction était considérée comme terminée quand les dernières gouttes de sulfure faisaient disparaître complétement la couleur violette d'hypermanganate. Le dépôt provenant de la réaction était d'un beau noir chaque fois qu'on opérait dans des liqueurs neutres; il présentait un aspect velouté, brun chocolat, quand les liqueurs avaient été rendues alcalines au moyen de la potasse ou de la soude caustique. Le précipité brun ou noir a été filtré et lavé avec soin. La liqueur filtrée, précipitée par le chlorure de baryum, a donné du sulfate de baryte dont le poids servait à calculer la richesse du sulfure.

Cette opération terminée, nous nous sommes assurés que le dépôt de bioxyde se dissolvait entièrement dans l'acide chlorhydrique ou l'acide tartrique, et que, par conséquent, il n'était pas resté de soufre inattaqué. Les opérations faites dans ces conditions ne nous ont jamais donné dans les liqueurs filtrées d'autres composés oxydés du soufre que l'acide sulfurique, d'où il suit que le poids de sulfate de baryte devait nécessairement correspondre au soufre oxydé du sulfure. Ces résultats ont été contrôlés au moyen d'autres pesées, ainsi que nous le verrons plus loin.

Nous indiquons ici le tableau d'un certain nombre de nos résultats obtenus dans des conditions différentes :

Dosage des sulfures alcalins au moyen de l'hypermanganate.

Hypermanganate à 6 p. 100.	Sulfure.		Potasse caustique.	Sulfate de baryte, correspondant		
	Vol. A.	Tit. p. 100.		au vol. A.	à 1 gr.	Corrigé.
cc.	cc.	gr.	gr.			
100	45	2,0	0	0,7605	0,845	0,758
100	45	2,0	2	0,761	0,846	0,759
100	91	1,0	0	0,766	0,842	0,755
100	90	1,0	2	0,761	0,845	0,759
100	180	0,5	0	0,760	0,845	0,758
100	180	0,5	2	0,765	0,845	0,758

Les sulfures de sodium du commerce ne sont jamais exempts d'impuretés; ils renferment du sulfate et du carbonate de soude en quantité variable. La quantité de sulfate sodique existant dans le sulfure doit être connue d'avance quand on veut se servir du caméléon pour faire un titrage par oxydation. Le poids de sulfate de baryte obtenu au moyen d'une expérience préliminaire doit être retranché du poids total du sulfate de baryte. La différence correspondra à la quantité réelle de sulfure sodique plus ou moins polysulfuré qui existe dans le composé soumis à l'analyse.

Nos expériences ont été faites avec un sulfure de sodium renfermant 8.61 de sulfate de baryte dans 100 grammes de sel. Si donc on veut effectuer un dosage de sulfure sodique, il faut, du poids total de sulfate de baryte obtenu, retrancher 8.61 préexistant dans le sulfure. Dans nos expériences faites sur 1 gramme de sulfure du commerce, nous avons obtenu 0.845 de sulfate de baryte; en retranchant 0.0861 de ce nombre, la différence exprimera le poids de sulfate de baryte 0.759 correspondant au sulfure qui s'est oxydé.

La dernière colonne de notre tableau représente les quantités corrigées rapportées à 1 gramme de sel. Les nombres de cette dernière colonne ainsi que ceux des précédentes s'accordent entre eux : le chiffre des centièmes est le même partout; quant au chiffre des millièmes, il ne présente que de faibles écarts. Il suit de là que ces résultats de l'oxydation des sulfures en solution neutre ou alcaline au moyen de l'hypermanganate indiquent l'exactitude de la méthode volumétrique.

Ces expériences d'accord, entre elles, ont été vérifiées de la manière suivante :

100^{cc} de sulfure à 10 p. 100 ont été précipités par l'acide chlorhydrique étendu; le poids du soufre était de 0^{gr}.072.

300^{cc} de sulfure à 2 p. 100 ont été traités par du chlorure de baryum acidifié : le précipité obtenu renfermait à la fois le sulfate de baryte et le soufre; le poids total = 0.560.

Enfin 300^{cc} du même sulfure ont donné avec le chlorure de baryum neutre un précipité de carbonate et de sulfate dont le poids = 0.922.

En rapportant le poids de chacun de ces précipités à 1 gramme de sel, on obtient les nombres suivants : 0.0072, 0.0933, 0.1533. Le poids du carbonate de baryte seul est donc 0.1533—0.0072 =0.0672.

Ainsi

100^{cc}	à 10 p. 100	ont fourni	S	= 0,072	pour 1^{gr},	0,0072 de soufre.
300^{cc}	6	— —	S So^3BaO	= 0,560	—	0,0933 0,0072
						0,0861 = So^3BaO.
300^{cc}	6	— —	Co^2BaO So^3BaO	= 0,922	—	0,1533 0,0861
						0,0672 = Co^2BaO.

Une simple proportion indique le poids de sulfate de baryte qui correspond à 0.0072, c'est-à-dire au poids du soufre qui se trouve dans 1 gramme de sulfure. Une autre proportion fait voir la quantité de sulfate de baryte correspondant à 0.0672, c'est-à-dire au carbonate de baryte provenant du carbonate de soude préexistant dans le sulfure. Ces deux nombres ajoutés à 0.0861, donnent la somme 0.2168.

Cela posé, on trouve que la quantité théorique de sulfate de baryte correspondant au sulfure sodique est donnée par la proportion suivante :

$$\frac{SNa,9HO}{SO^3BaO} = \frac{1}{x} \quad x = 0,966.$$

En retranchant de ce nombre la somme précédente 0.2168, représentant le poids des sels étrangers préexistants dans le sulfure, on obtient le poids de sulfate de baryte qui correspond

au sulfure pur. Or ce nombre 0.7592 n'a jamais été atteint dans nos expériences; c'est un maximum dont se rapprochent nos analyses. En nous basant sur cette donnée théorique, on peut affirmer que la méthode volumétrique du dosage des sulfures au moyen de l'hypermanganate donne des résultats à 2/1000 près.

L'hydrogène sulfuré libre ne peut pas être dosé au moyen du caméléon puisque l'on obtient toujours un résidu de soufre, soit que l'on verse l'hypermanganate dans l'hydrogène sulfuré, soit qu'on opère d'une manière inverse. Pour obvier à cet inconvénient, il suffit de saturer la liqueur au moyen de la potasse ou de la soude caustique. Le sulfure, ainsi préparé, est dosé sans difficulté par la méthode des volumes.

Sur la Herniarine; par M. GOBLEY.

La Turquette ou Herniole (*Herniaria glabra*) forme une plante qui est très-commune dans les lieux sablonneux, et qui appartient à la famille des Paronychiées. Les tiges sont grêles, très-rameuses, diffuses, couchées et étalées avec feuilles petites, ovales-arrondies, planes, épaisses, entières, et fleurs agglomérées, nombreuses, peu distinctes, glabres et portant des anthères jaunes. Elle présente une odeur forte et une saveur âcre.

La Turquette est aujourd'hui peu employée en médecine. On lui attribuait autrefois la propriété de guérir les hernies.

En soumettant cette plante à des traitements que je vais indiquer, j'en ai retiré une substance cristalline particulière à laquelle elle doit son odeur et que je propose de désigner sous le nom de *Herniarine*. Voici par quels moyens je l'ai obtenue : les feuilles sèches de la Turquette, réduites en poudre grossière, sont introduites dans un appareil à déplacement et lessivées à la manière ordinaire, avec de l'alcool à 85° C. L'extrait alcoolique qu'on obtient, après la distillation de l'alcool, est introduit dans un flacon avec la quantité d'eau nécessaire pour lui donner la consistance sirupeuse ; on l'agite ensuite avec de l'éther que l'on remplace jusqu'à ce qu'il ne soit plus sensiblement coloré.

L'éther évaporé laisse une substance très-odorante. On sépare le principe aromatique qu'elle renferme au moyen de l'eau bouillante; le liquide filtré donne des cristaux par le refroidissement; mais comme ceux-ci sont encore colorés, on les purifie en les dissolvant à plusieurs reprises dans l'eau bouillante; enfin, on les décolore complétement au moyen du charbon animal. Les cristaux, recueillis sur un filtre, sèchent facilement au contact de l'air.

Ces cristaux sont des prismes courts terminés par des biseaux. Ils possèdent une odeur aromatique très-forte qui rappelle celle de la Turquette et qui se rapproche beaucoup de celle de la Coumarine. Leur saveur est piquante et très-aromatique.

Ces cristaux sont sans action sensible sur le tournesol; ils exigent, pour entrer en fusion, une température de 118°. Ils sont à peine solubles dans l'eau froide, mais l'eau bouillante les dissout facilement et les laisse déposer par le refroidissement; ils sont très-solubles dans l'alcool et dans l'éther.

J'avais d'abord pensé que la substance cristalline que j'avais retirée de la Turquette était identique avec la Coumarine, déjà retrouvée dans plusieurs substances végétales, mais ces deux corps, qui se rapprochent par plusieurs de leurs propriétés, diffèrent l'un de l'autre par leur point de fusion, et surtout par leur composition.

Soumise à l'analyse, la Herniarine a fourni les nombres suivants :

$$\begin{array}{rl} C = & 61,23 \\ H = & 4,46 \\ O = & 34,31 \\ \hline & 100,00 \end{array}$$

Je me propose de faire une étude plus complète de cette substance, mais j'ai cru devoir faire connaître, dès à présent, les résultats que j'avais obtenus.

De l'influence des sels de quinine sur le développement des moisissures; par M. G. Fleury.

En présence des divergences qui se sont produites dans les résultats obtenus par divers expérimentateurs, nous nous

sommes proposé d'examiner si la nature de l'acide des sels de quinine n'influerait pas sur la formation des mucédinées dans les milieux où on les voit apparaître avec une grande facilité.

Le 9 juin dernier, on a préparé les trois liqueurs suivantes :

1° Solution de bitartrate de soude éloignée de la saturation, avec chlorhydrate de quinine;

2° Solution d'acétate de soude, avec chlorhydrate de quinine;

3° Solution de tannin additionnée d'acide chlorhydrique et de chlorhydrate de quinine; cette liqueur n'a pu être obtenue parfaitement claire à cause de la précipitation d'une petite quantité de tannate de quinine.

Les vases à précipité contenant ces préparations ont été recouverts d'une toile peu serrée et abandonnés l'un près de l'autre dans un local où la température ordinaire était de 20 à 25°.

Au bout de douze jours, le premier liquide contient une abondante végétation cryptogamique, identique à celle qu'on observe dans les solutions de bitartrate de soude pur. L'addition de quinine a donc été de nul effet.

La deuxième liqueur ne contenait pas de mucédinées au bout de trente-trois jours; on y ajoute alors une certaine quantité d'acide acétique, et après trente-quatre jours d'attente on constate la même absence d'organismes végétaux. Cette expérience prouve que les sels de quinine peuvent agir comme antiparasitaires dans un milieu acide aussi bien que neutre, et peut donner une mesure de la tendance à la décomposition que possède la molécule d'acétate de soude en présence des spores de mucédinées.

On sait que les solutions ordinaires de sulfate de quinine obtenues à la faveur d'une petite quantité d'acide en excès se remplissent par un temps chaud de champignons microscopiques. Cette facile altérabilité a lieu de surprendre quand on la rapproche de la stabilité constatée plus haut d'une solution renfermant les éléments de l'acétate de quinine. L'acide sulfurique agirait-il dans ce phénomène comme l'acide phosphorique et les phosphates agissent dans la putréfaction, en fournissant du soufre au tissu du champignon qui, on le sait, se

rapproche beaucoup des tissus animaux? Des analyses délicates pourraient seules résoudre la question.

J'arrive à la troisième liqueur mise en expérience : au bout de trente-trois jours elle était exempte de produits végétaux organisés, et présentait les réactions du tannin comme au début. Le sel de quinine s'était donc montré très-efficace pour conserver un principe immédiat aussi altérable que le tannin.

Une autre expérience vient manifester cette propriété du chlorhydrate de quinine. Ayant eu l'occasion d'observer dans le vinaigre scillitique des pharmacies la formation rapide d'un byssus parfaitement caractérisé et très-abondant, nous avons filtré ce liquide et l'avons additionné de chlorhydrate de quinine. Au bout de vingt jours, dans la saison la plus chaude de l'année, il ne s'y était développé aucune production cryptogamique.

On peut déduire *à fortiori* de nos expériences que la solution de chlorhydrate de quinine, pure de tout mélange, n'éprouve pas d'altération de l'ordre de celles qui se manifestent par des cryptogames. Il ne faudrait pas croire pourtant que les chlorhydrates de tous les alcaloïdes soient impropres à la formation, aux dépens de leur molécule organique, de toute espèce de végétaux microscopiques : l'observation d'une solution de chlorhydrate de narcotine qui était devenue le siége de cette production nous a fait rejeter cette opinion.

Études sur les propriétés des corps explosibles; par M. Abel.

Un savant chimiste anglais, M. Abel, a publié dans ces derniers temps une série de mémoires fort intéressants sur les propriétés des corps explosibles. Il a exécuté un grand nombre d'expériences dont nous allons faire connaître les principaux résultats.

Lorsqu'on place sur une dalle en pierre une brique de coton-poudre comprimé, et qu'on fait détoner sur cette brique un flacon de nitroglycérine, le coton-poudre ne s'enflamme pas; il est pulvérisé mécaniquement, mais sans explosion. Si, au contraire, on met le coton-poudre en rapport avec l'amorce de

fulminate de mercure qu'on emploie pour faire détoner la nitroglycérine, le coton-poudre fait explosion et brise la dalle. Ces faits imprévus semblent prouver que certaines substances détonantes produisent des vibrations qui ne sont pas isochrones avec celles produites par d'autres matières explosives.

Quand on fait détoner une substance explosive à l'extrémité d'un tube en mettant à l'extrémité opposée de ce tube une autre matière de même nature, on remarque que la substance du tube n'exerce sur le phénomène qu'une très-faible influence. L'action de la surface interne est, au contraire, très-remarquable; ainsi des tubes en fer poli et dépoli intérieurement ont donné des différences qui variaient de 1 à 20, quant à la facilité de transmission de la détonation d'une extrémité à l'autre.

M. Abel s'est servi de plaques de coton-poudre comme but de visée du tir à balle, et il a reconnu qu'elles peuvent être traversées sans prendre feu; quelquefois elles s'enflamment sans explosion.

Le mélange d'un composé explosible et de substances inertes produit des effets bien différents, selon que le corps explosible est liquide ou solide. Ainsi on peut mêler des solides inertes en proportions considérables à la nitroglycérine liquide, sans que ce corps devienne moins sensible à la détonation, parce que ce mélange n'interrompt pas la continuité de la substance explosible. Mais lorsqu'on mêle un solide inerte à un agent explosible solide lui-même et divisé, les particules de celui-ci sont complétement séparées en un nombre de points proportionnés à la quantité du corps inerte et à l'état de division des deux corps. La production de la détonation ou sa propagation sont entravées. Cela a été démontré par des expériences faites avec des mélanges intimes de fulminate de mercure et d'une poudre fine, telle que le blanc d'Espagne.

Les mélanges intimes d'une substance explosible sensible, divisée en parties très-fines, et d'un solide inerte, deviennent plus susceptibles de détoner quand on les comprime en masses compactes, que lorsqu'ils sont à l'état de poudre non tassée.

Lorsque la substance avec laquelle on mélange le coton-poudre est un *agent oxydant*, un nitrate ou un chlorate, par

exemple, la susceptibilité de détoner est augmentée. Théoriquement, il faudrait 38 de nitrate de potasse pour 62 de coton-poudre pour l'oxydation complète de celui-ci, mais en employant seulement les trois quarts de la quantité théorique du nitrate de potasse, les produits qui en résultent donnent des effets entièrement égaux à ceux d'un poids correspondant de coton-poudre ; il s'ensuit un grand avantage au point de vue de l'économie.

L'expérience a démontré que ces mélanges comprimés sont plus susceptibles de détonation que le coton-poudre non comprimé et pur. Ainsi, soumis à l'explosion de 62^{gr},4 de nitroglycérine au contact immédiat du coton-poudre, celui-ci ne détona qu'une fois, tandis que la même charge fit invariablement détoner le coton-poudre mêlé de nitrate.

De toutes les expériences de M. Abel, il semble résulter que l'explosion du coton-poudre par la détonation d'une charge de nitroglycérine est facilitée, jusqu'à un certain point, par l'accroissement de résistance qu'il oppose à la désagrégation, lorsqu'on l'incorpore à un sel.

Une série d'expériences très-précises montre que, lors même que le coton-poudre comprimé contient jusqu'à 17 pour 100 d'eau, on peut en déterminer la détonation par l'explosion de 6^{gr},6 de coton-poudre compacte et séché à l'air. La détonation n'est pas certaine par l'explosion directe du fulminate de mercure, à moins d'une charge de 13 grammes de cette substance.

M. Abel a fait voir *qu'en congelant le coton-poudre comprimé et mouillé*, on le rend aussi susceptible de détoner que les mélanges de coton-poudre avec des sels solubles cristallisés, auxquels il devient tout à fait semblable par la solidification de l'eau. 194 grammes de fulminate sec ont infailliblement déterminé l'explosion d'un mélange *pâteux* de fulminate de mercure et de chlorate de potasse, à une distance de 38 millimètres.

Si l'on charge des vases de fer forgé avec du coton-poudre comprimé et mouillé et que l'on remplisse d'eau les petits espaces qui séparent les masses, la charge étant alors submergée, l'explosion se produit avec certitude et donne des résultats plus

grands que ceux qui seraient produits par cette substance à l'état sec, dans les mêmes conditions.

La détonation, dans un obus rempli d'eau et de 7 grammes de coton-poudre comprimé, fait éclater l'obus en un nombre de fragments près de huit fois plus grand que celui des fragments obtenus par l'explosion, dans un obus pareil, de toute la charge de poudre ordinaire qu'il était capable de contenir, c'est-à-dire 368gr,5. On peut donc charger un obus avec de l'eau et quelques grammes de coton-poudre et obtenir des effets destructeurs plus considérables qu'avec la poudre ordinaire.

L'auteur a essayé de déterminer la vitesse avec laquelle se transmet la détonation dans des conditions diverses. La vitesse de transmission de la détonation du coton-poudre d'une masse à l'autre, lorsqu'elles sont en contact immédiat, varie entre 5,320 à 6,080 mètres par seconde. Avec du coton-poudre comprimé contenant 15 pour 100 d'eau, M. Abel a obtenu des résultats qui indiquaient une vitesse de transmission de la détonation, légèrement supérieure à celle qui est donnée par cette substance de même densité prise à l'état sec.

MM. Noble et Abel ont fait de nouvelles expériences pour déterminer les produits de la combustion de la poudre à canon. Ils ont constaté que la composition des *gaz* fournis par la détonation de trois poudres anglaises était très-régulière, mais ils ont noté un accroissement régulier dans le volume de l'acide carbonique et un décroissement d'oxyde de carbone *à mesure que la tension augmentait.*

La composition des *produits solides* a présenté des variations beaucoup plus considérables, surtout dans la nature des combinaisons du soufre, lorsqu'on les brûlait sous diverses conditions de tension.

Suivant les auteurs, la théorie chimique de la décomposition de la poudre basée sur les résultats obtenus par MM. Bunsen et Schischkoff, et acceptée dans les traités modernes, est aussi loin d'exprimer fidèlement la métamorphose générale de la poudre que l'est l'ancienne théorie, si longtemps acceptée, d'après laquelle les produits d'explosion n'étaient que le sulfure de potassium, l'acide carbonique et l'azote.

D'après les analyses de MM. Noble et Abel, la proportion

d'oxyde de carbone qui résulte de l'explosion d'une poudre est beaucoup plus considérable qu'on ne l'a estimée jusqu'à présent. La quantité de carbonate de potasse est également beaucoup plus grande. Le sulfure de potassium n'est jamais en grande quantité comme résultat définitif de l'explosion. L'hyposulfite de potasse est un produit très-important de la décomposition de la poudre en vases clos ; on peut le regarder comme représentant à peu près le sulfure. La proportion du soufre qui n'entre pas dans les réactions primitives est très-variable.

Les auteurs se proposent d'appuyer prochainement ces conclusions par des résultats numériques. P.

Sur le croton-chloral ; par le Dr R. Engel.

M. Oscar Liebreich, qui a doté la thérapeutique d'un médicament des plus précieux, le chloral, vient de faire sur les propriétés physiologiques et thérapeutiques du *chloral crotonique* des expériences qui permettent de prévoir de nouvelles et nombreuses études touchant cette substance. Déjà plusieurs médecins, Benson-Baker, Georges Gray, Wickham Legg, Jules Worms, ont continué les essais commencés par Liebreich. Le *croton-chloral* est encore peu connu, même au point de vue chimique ; les ouvrages les plus récents, en y comprenant ceux qui sont en cours de publication, ne mentionnent même pas ce corps, quoique la découverte en remonte à plus de trois ans. Je crois donc utile de décrire ici la préparation, les propriétés chimiques, physiologiques et thérapeutiques de cette intéressante substance, qu'on prépare maintenant en grand à la fabrique de produits chimiques de Berlin.

Constitution. — Le chloral ordinaire est une aldéhyde ; c'est l'hydrure de trichloracétyle $C^2Cl^3O.H$. Le chloral crotonique est l'hydrure de trichlorocrotonyle $C^4H^2Cl^3O.H$, c'est-à-dire l'aldéhyde de l'acide crotonique $C^4H^5O.OH$, dans le radical duquel trois atomes d'hydrogène ont été remplacés par trois atomes de chlore. Les propriétés du chloral crotonique sont pour ainsi dire calquées sur celles du chloral ordinaire.

Préparation. — MM. Krämer et Pinner (*Annal. der Chem. und*

Phar., *B. CLVIII.*, *S.* 37) les premiers ont obtenu le croton-chloral en faisant passer durant vingt-quatre heures un courant de chlore dans l'aldéhyde. L'action est très-vive au début; aussi faut-il entourer d'un mélange réfrigérant le vase dans lequel se trouve l'aldéhyde, et ce n'est que vers la fin de l'opération qu'on porte la température jusqu'à 100 . Pendant toute la durée de l'action du chlore sur l'aldéhyde, il se dégage de grandes quantités d'acide chlorhydrique. Le produit obtenu est soumis à la distillation fractionnée. On parvient ainsi à isoler un liquide, passant entre 163° et 165°, et qui n'est autre que le croton-chloral.

M. Wurtz avait déjà étudié l'action du chlore sur l'aldéhyde (*Ann. de ch. et de phys.*, 3e sér., t. XLIX, p. 58). Cet éminent chimiste avait indiqué, entre autres produits de cette action, le chlorure d'acétyle et avait montré qu'on n'obtenait pas de chloral ordinaire; mais la formation du croton-chloral lui avait échappé. La raison en est dans ce fait que M. Wurtz faisait agir le chlore sur l'aldéhyde en excès, tandis que MM. Krämer et Pinner ont fait passer, jusqu'à refus, un courant de chlore dans l'aldéhyde.

La production du croton-chloral dans ces conditions est, du reste, facile à comprendre depuis que M. Kékulé a montré que l'aldéhyde, sous l'influence de diverses solutions salines et plus facilement encore sous celle de l'acide chlorhydrique, se condensait, avec élimination d'eau, en aldéhyde crotonique, d'après la formule :

$$\underbrace{2C^2H^3O.H}_{\text{Aldéhyde.}} = \underbrace{C^4H^5O.H}_{\text{Aldéhyde crotonique.}} + \underbrace{H^2O.}_{\text{Eau.}}$$

L'aldéhyde peut même, par l'action combinée de la chaleur et d'un peu d'acide chlorhydrique, s'unir aux autres aldéhydes, avec élimination d'eau, et engendrer ainsi des composés nouveaux qui sont eux-mêmes des aldhéydes.

Dans l'action du chlore sur l'aldéhyde acétique, il se fait dans cette dernière un commencement de substitution, d'où résulte la formation d'acide chlorhydrique. Cet acide détermine, comme nous venons de le dire, la formation d'aldéhyde crotonique sur lequel dès lors se porte l'action substitutive du

chlore. La formation du croton-chloral s'explique donc aisément.

Propriétés physiques et chimiques. — Le croton-chloral anhydre est un liquide oléagineux, incolore, d'une odeur particulière rappelant un peu celle du chloral ordinaire. Il est insoluble dans l'eau, mais, comme le chloral ordinaire, s'y combine pour former un hydrate cristallisé.

L'hydrate de croton-chloral se présente sous forme de paillettes blanches et nacrées. Il est peu soluble dans l'eau froide, plus facilement dans l'eau chaude, excessivement soluble dans l'alcool (Krämer et Pinner).

La glycérine le dissout aussi plus facilement que l'eau (Jules Worms).

On sait que le chloral ordinaire se dédouble, sous l'influence de la potasse, en chloroforme et en formiate de potassium.

$$\underbrace{C^2Cl^3O.H}_{\text{Chloral.}} + \underbrace{KOH}_{\text{Potasse.}} = \underbrace{CHO.OK}_{\text{Formiate de potassium.}} + \underbrace{CHCl^2.Cl.}_{\text{Chloroforme.}}$$

Le croton-chloral se dédouble, sous la même influence, en allyl-chloroforme et en formiate de potassium.

$$\underbrace{C^4H^2Cl^3O.H}_{\text{Croton-chloral.}} + \underbrace{KOH}_{\text{Potasse.}} = \underbrace{CHO.OK}_{\text{Formiate de potassium.}} + \underbrace{C^3H^3Cl^2.Cl.}_{\text{Allyl-chloroforme.}}$$

Mais l'allyl-chloroforme est excessivement instable et se décompose immédiatement en acide chlorhydrique et en bichlorallylène.

$$\underbrace{C^3H^3Cl^2.Cl}_{\text{Allyl-chloroforme.}} = \underbrace{HCl}_{\text{Acide chlorhydrique.}} + \underbrace{C^3H^2Cl^2.}_{\text{Bichlorallylène.}}$$

Propriétés physiologiques et thérapeutiques.—D'après M. Liebreich (1) (*Brit. med. Journ.*, 20 déc. 1873), le croton-chloral, administré à l'intérieur, produit rapidement le sommeil, comme le chloral ordinaire, mais sans qu'il y ait, comme à la suite de l'emploi de ce dernier, ralentissement du pouls et de la respi-

(1) Voir aussi *Tageblatt der Naturf. — Vers. zu Rostock*, 1871, p. 59.

ration. Même après l'administration de très-fortes doses de croton-chloral, le pouls ne fut pas ralenti.

L'auteur pense que ce n'est pas le premier produit de dédoublement du croton-chloral (allyl-chloroforme) qui procure l'hypnotisme. L'allyl-chloroforme, étant très-instable, se dédoublerait immédiatement et ce serait au bichlorallylène qu'il faudrait attribuer l'action du croton-chloral. M. Liebreich a, du reste, constaté sur des animaux que le bichlorallylène n'a pas pour effet de ralentir la circulation et la respiration. En comparant les effets du chloroforme et du chloral d'une part, du bichlorure d'éthylène et du bichlorallylène de l'autre, il croit pouvoir affirmer que, tandis que les substances trichlorées agissent sur le cerveau, la moelle et le cœur, les substances bichlorées ne portent leur action que sur le cerveau et la moelle.

Dans toutes ses expériences, M. Liebreich n'a jamais constaté d'action fâcheuse du croton-chloral sur l'estomac ou tout autre organe. Il a de plus obtenu de grands succès en l'employant dans les névralgies faciales. La douleur cessait, dans beaucoup de cas, avant l'invasion du sommeil.

Les indications du croton-chloral sont donc, d'après M. Liebreich :

1° Les cas où l'on ne peut employer le chloral ordinaire à cause d'une affection cardiaque ;

2° Les cas de névralgie affectant la cinquième paire ;

3° Les cas où il faudrait, pour produire le sommeil, de très-fortes doses de chloral. Il associe alors le croton-chloral au chloral ordinaire.

MM. Wickham Legg (*Lancet*, II, 16 ; oct. 1872), Benson-Baker (*Brit. med. Journ.*, 25 oct. 1873, p. 484), Georges Gray (*Brit. med. Journ.*, 28 mars 1874, p. 414) et Jules Worms (*Bull. de thérapeut.*, t. XLIII, p. 447) ont également employé le croton-chloral et confirment les expériences de M. Liebreich.

M. Jules Worms, pourtant, prétend que le croton-chloral n'est pas aussi généralement toléré que le chloral, et M. Georges Gray dit que son action est plus incertaine pour procurer le sommeil.

Formule employée (Jules Worms).

Croton-chloral.	1 gramme.
Glycérine.	60 grammes.
Eau.	60 —
Essence de menthe.	3 gouttes.
Sirop simple.	25 grammes.

Le croton-chloral est hypnotique à la dose de 0gr,50 — 1 gramme. On l'administre en dissolution dans l'eau ou, comme M. Jules Worms, dans la glycérine.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

Nature et dosage des principes sulfurés dans les sources minérales. Source Bayen, de Luchon; par M. F. Garrigou.

Les bases du procédé que j'ai employé sont les suivantes : 1° doser le soufre par la sulfurométrie; 2° doser le soufre à l'état de sulfure fixe; 3° doser le soufre de l'hydrogène sulfuré en le calculant au moyen de l'acide carbonique, mis à l'état de liberté par la désulfuration de l'eau au moyen du carbonate de plomb.

Voici les résultats que j'ai obtenus sur la source Bayen, de Luchon :

	gr.
Acide carbonique naturellement contenu dans l'eau (variable suivant la saison) actuellement sur un litre.	0,01000
Acide carbonique sur l'eau désulfurée par le carbonate de plomb.	0,02975
Soufre correspondant à l'acide carbonique par différence (0,02975 — 0,01000).	0,01436
Acide sulfhydrique correspondant à ce soufre.	0,01524
Soufre total (sulfurométrie).	0,03049
Soufre total par la pesée du sulfure de plomb transformé en sulfate.	0,02944
Soufre correspondant aux hyposulfite et sulfite (obtenu par la différence entre les dosages 6° et 5°, et par la pesée directe en oxydant ces hyposulfite et sulfite et les pesant à l'état de sulfate).	0,00105
Par conséquent, hyposulfite de soude.	0,00277
Soufre à l'état de sulfure.	0,01539
Par conséquent, sulfure de sodium.	0,03751
D'où sulfhydrate de sulfure de sodium.	0,05285

Si maintenant on combine le soufre total, trouvé par la sulfurométrie, et le transformant en sulfure de sodium, on a 0gr,07453; si, d'un autre côté, on combine le soufre total obtenu par la pesée directe, en le transformant en sulfure de sodium, on obtient 0gr,07176. Mais il y a dans le premier nombre celui de l'hyposulfite de soude en même temps que celui du sulfure de sodium. Si donc du premier nombre on retranche le second, on obtient le nombre 0gr,00277 qui représente sensiblement l'hyposulfite alcalin obtenu dans l'eau; la pesée directe donne 0gr,00300. On a donc ainsi la preuve que la quantité de soufre total obtenue par la sulfurométrie, et celle qui résulte de la pesée directe sont à très-peu de chose près les mêmes.

Il me sera donc permis de tirer de ces expériences les conclusions suivantes :

1° La sulfurométrie, telle qu'on la pratique aujourd'hui, est une excellente méthode de dosage des principes sulfurés des eaux minérales, tant que l'on a affaire à des sulfhydrates de sulfure, monosulfure ou hydrogène sulfuré.

2° Pour obtenir la certitude qu'une eau minérale sulfurée contient de l'hydrogène sulfuré, soit libre, soit combiné, il faut désulfurer l'eau avec le carbonate de plomb, et calculer l'acide carbonique mis en liberté pendant cette désulfuration. L'hydrogène sulfuré se calcule ensuite d'après la quantité d'acide carbonique trouvé.

3° L'eau de la source Bayen, à Luchon, contient un *sulfhydrate de sulfure* alcalin et non du *monosulfure de sodium*.

Une nouvelle preuve de l'exactitude de mes assertions est fournie par les expériences suivantes :

1° Si l'on traite une quantité assez notable d'eau de la source Bayen et de toutes les sources les plus sulfurées de la station par le carbonate de plomb, on produit un dégagement très-sensible, même à l'œil, d'un gaz que l'analyse démontre être de l'acide carbonique. Avec un monosulfure soluble, ce phénomène ne se produirait pas :

$$NaS + PbO, CO^2 = NaO, CO^2 + PbS.$$

Cette production, au contraire, accompagne forcément le trai-

tement, par le carbonate de plomb, d'une eau tenant en dissolution un sulfhydrate de sulfure :

$$2(PbO, CO^2) + NaS, HS = 2PbS + NaO, CO^2 + HO + CO^2.$$

2° Si l'on traite une eau tenant en dissolution un monosulfure par le sulfate de plomb, cette eau ne devient pas acide :

$$NaS + PbO, SO^3 = NaO, SO^3 + PbS;$$

mais si l'on traite par le sulfate de plomb une eau tenant en dissolution un sulfhydrate de sulfure ou de l'acide sulfhydrique, cette eau devient forcément et franchement acide :

$$2(PbO, SO^3) + NaS, HS = 2PbS + NaO, SO^3 + HO + SO^3.$$

Les eaux de Luchon deviennent toutes franchement acides quand on les traite par le sulfate de plomb. Elles tiennent donc en dissolution un sulfhydrate de sulfure.

Les degrés alcalimétriques de plusieurs sources traitées par le sulfate de plomb ont varié de 30^{cc},3 à 32^{cc},9.

Je ferai remarquer que, lorsqu'on mélange du sulfate de plomb parfaitement pur et *neutre* à l'eau distillée, il se fait probablement une dissociation d'une très-faible partie de ce sulfate de plomb, car l'eau devient franchement acide. Dans le cas actuel, une expérience à blanc m'a prouvé qu'avec la quantité d'eau et de sulfate de plomb employés, il fallait une à deux gouttes à peine de solution d'eau de chaux, c'est-à-dire tout au plus une petite division de la burette pour saturer l'acide sulfurique mis en liberté. Le titre alcalimétrique réel de l'eau doit donc être diminué d'un simple dixième de centimètre cube pour être exact.

Cette nouvelle expérience me paraît prouver, d'une manière irréfutable, que le principe sulfuré tenu en dissolution par les eaux de Luchon est bien un sulfhydrate de sulfure.

Action de l'acide sulfhydrique des sources de Luchon sur le granite des galeries de captage; par M. F. Garrigou.

Dans la note précédente, j'ai montré que les eaux de Luchon contiennent en dissolution un sulfhydrate de sulfure

alcalin, et qu'elles sont, à cause de leur température élevée, capables d'émettre de l'acide sulfhydrique. C'est surtout lorsque l'eau sulfurée arrive à la surface du sol qu'elle perd son acide sulfhydrique, un peu à la façon d'une eau bicarbonatée chaude, perdant son acide carbonique par suite de la cessation de la pression que cette eau exerce sur elle-même en montant dans les colonnes de captage; mais ici il y a une autre raison chimique qui permet de saisir la seconde cause de cette perte d'acide sulfhydrique. Arrivée au contact d'un air riche en acide carbonique, comme l'est celui des galeries souterraines de Luchon, le sulfhydrate se décompose en donnant de l'acide sulfhydrique qui se dégage, et en fournissant un carbonate alcalin qui reste en dissolution :

L'acide sulfhydrique qui se dégage ainsi, trouvant des roches plus ou moins poreuses et de l'air, se décompose en fournissant deux produits différents, suivant les cas : tantôt de l'eau et de l'acide sulfurique, tantôt du soufre.

Lorsque l'air se renouvelle facilement dans les points où la roche est en contact avec l'acide sulfhydrique, la première transformation se produit, tandis que la seconde n'a lieu que dans les points où l'air ne se renouvelle qu'avec de grandes difficultés.

Lorsqu'il se forme de l'acide sulfurique, si cet acide peut se fixer en décomposant des roches attaquables, il produit des sulfates aux dépens de ces roches. Dans le cas où il ne se forme que du soufre, ce soufre se dépose.

Nous voyons la réalisation de ces phénomènes dans les galeries de Luchon, où ils sont développés sur une très-grande échelle. Partout où les griffons sont largement à découvert, les roches sont profondément attaquées et recouvertes d'efflorescences que l'analyse démontre être formées presque uniquement de sulfates : telles sont les sources du Saule, de la galerie de recoupement de Bordeu ou du Drainage au Saule, de la galerie du Drainage, du Pré, de Bosquet, etc. Partout au contraire où les griffons sont recouverts, et où l'air n'a qu'un accès très-difficile, les parois des recouvrements des griffons sont tapissées de magnifiques et épaisses plaques de soufre cristallisé. Le n° 3 de la source Bordeu est un exemple très-beau

et très-concluant de cette transformation. Enfin, dans quelques griffons qui, par la façon dont ils sont recouverts, tiennent le milieu entre les deux variétés précédentes, on voit un mélange de cristaux de soufre et de sulfates. Les premiers se trouvent dans les points les plus abrités du contact de l'air, les seconds dans les points les plus accessibles à l'air.

Les roches dans lesquelles sont percées les galeries et qui se trouvent par conséquent attaquées par l'acide sulfurique sont les calschistes siliceux et les granites.

Note sur la nature du composé sulfuré qui minéralise les eaux thermales des Pyrénées; par M. E. Filhol.

Au nombre des expériences qui m'ont conduit à admettre que les eaux minérales sulfureuses des Pyrénées doivent leurs propriétés principalement à du monosulfure de sodium, se trouve la suivante, dont je copie textuellement l'exposé dans le *Traité des eaux minérales des Pyrénées*, que j'ai publié en 1853, traité qui a été couronné en 1855 par l'Académie des sciences :

J'ai agité avec un excès de carbonate de plomb par un litre de chacune de ces deux eaux ; toutes les deux ont été complétement désulfurées, je les ai filtrées et j'ai fait bouillir chacune d'elles dans un appareil semblable à celui qu'on emploie pour recueillir l'air que l'eau tient en dissolution. L'eau naturelle a donné un gaz complétement dépourvu d'acide carbonique; l'eau préparée avec le sulfhydrate de sulfure a fourni, au contraire, une proportion notable de cet acide.

Il résulte clairement de ce qui précède que l'idée d'employer le carbonate de plomb, pour étudier la nature du composé sulfuré qui minéralise les eaux thermales des Pyrénées, m'appartient.

Mon assertion, relativement à l'absence de l'acide carbonique dans les gaz dégagés pendant l'ébullition de l'eau minérale, était trop absolue; je l'ai reconnu, il y a longtemps, en vérifiant mes premières analyses des eaux de Bagnères-de-Luchon, dans le but de publier une deuxième édition de mon traité, mais je n'ai jamais constaté, en opérant sur les eaux les plus riches et dans lesquelles il n'y avait probablement aucun mé-

lange d'eau froide non minéralisée, que l'eau désulfurée par le carbonate de plomb ait fourni une quantité d'acide carbonique supérieure à celle que fournirait l'eau non désulfurée. Dans mes expériences, ces quantités ont été sensiblement les mêmes. L'acide carbonique se dégage lentement et provient, sans aucun doute, de la décomposition d'un bicarbonate.

Ainsi donc je me crois en droit de maintenir dans son entier ma première conclusion, relative à l'existence du monosulfure de sodium dans les eaux minérales des Pyrénées; la désulfuration par le carbonate de plomb la confirme, au lieu de la renverser.

J'affirme d'ailleurs qu'il n'est pas possible qu'une eau minérale tenant en dissolution un sulfhydrate de sulfure et de l'acide carbonique libre ne contienne pas, en même temps, de l'acide sulfhydriqne libre. Or l'acide arsénieux n'accuse pas l'existence de l'acide sulfhydrique libre dans l'eau de Bagnères-de-Luchon. Ai-je besoin d'ajouter que, si l'on traite une eau minérale contenant un sulfhydrate de sulfure et un carbonate alcalin par du sulfate du plomb, pour doser l'acide carbonique libre qu'elle contient, on commet une grave erreur, car l'action du sulfate de plomb sur un pareil mélange a pour effet de mettre en liberté de l'acide carbonique provenant de la décomposition des carbonates, comme le montre l'équation suivante :

$$NaHS^2 + 2(PbSO^4) + NaCO^2 = 2PbS + 2(NaSO^4) + CO^2 + HO.$$

Or l'eau minérale de Bagnères-de-Luchon contient des carbonates, et, par conséquent, ce procédé doit conduire à un résultat inexact.

Si l'on verse dans une solution de monosulfure de sodium une solution d'acide arsénieux, le mélange reste incolore. On peut y faire apparaître la couleur jaune du sulfure d'arsenic, en y ajoutant peu à peu de l'acide sulfurique étendu. Or la quantité d'acide nécessaire pour amener un commencement de coloration est un peu supérieure à celle qu'il eût fallu employer pour transformer le monosulfure en sulfhydrate. Quand, au lieu d'agir sur une solution de monosulfure, on agit sur une solution de sulfhydrate, les premières gouttes d'acide sul-

furique déterminent la coloration. En opérant sur l'eau de la source du pré n° 1, à Bagnères-de-Luchon, j'ai dû employer, pour obtenir un commencement de coloration jaune, $0^{gr},036$ d'acide sulfurique supposé anhydre. Tout se passe donc comme avec les solutions de monosulfure.

Dosage du tannin; par MM. A. Muntz et Ramspacher.

La détermination exacte du tannin a une importance considérable, et l'on a souvent eu à regretter qu'il n'existât aucun procédé permettant de déterminer, avec une certitude absolue, l'une des matières premières d'une grande industrie. En effet, les méthodes actuellement en usage donnent des résultats plus ou moins incertains, le tannin se trouvant toujours mélangé avec des matières qui peuvent prendre part à la réaction ou la masquer. L'un de nous a montré que celui des procédés qui, au premier abord, paraît le plus rigoureux, et qui consiste à fixer le tannin sur de la peau qu'on pèse avant et après l'absorption, n'est pas susceptible d'application, les chances d'erreur étant beaucoup trop considérables.

La méthode que nous proposons donne directement en poids la quantité de tannin, quelque complexe que soit le milieu dans lequel il se trouve.

Une solution de tannin, filtrée par pression ou aspiration à travers un morceau de peau, lui abandonne tout son tannin; la totalité des autres matières dissoutes traverse le tissu animal. Nous nous sommes assurés, par des expériences directes, que les matières qui peuvent accompagner le tannin, telles que les matières sucrées, gommeuses, etc., ainsi que les sels à acides organiques de la potasse, de la chaux, de la magnésie, ne sont pas retenues par la peau.

En évaporant à sec des quantités égales de solution non filtrée et de solution filtrée et retranchant le poids du second résidu du poids du premier, on a le poids exact de la matière tannante absorbable par la peau.

Voici une application au dosage du tannin dans une écorce de chêne : 50 grammes d'écorce, broyée au moulin à café, ont

été placés dans une allonge; on a épuisé avec de l'eau chaude, de manière à recueillir 250 centimètres cubes de liquide; le tan a été alors complétement épuisé. Un morceau de peau épilée, ramollie dans l'eau, a été tendu sur un petit tambour en zinc, d'environ $0^m,06$ de diamètre, et attaché au moyen d'un fil de cuivre. La face opposée du tambour porte un fond muni d'un tube auquel on adapte un tube de caoutchouc de $1^m,5$ à 2 mètres de longueur et terminé par un entonnoir. On a versé la solution de tannin par l'entonnoir, de manière à en remplir tout l'appareil. Sous la pression de la colonne de liquide, la filtration s'est opérée; on a rejeté les 4 ou 5 premiers centimètres cubes, qui sont formés par une eau albumineuse chassée de la peau par déplacement. Après avoir recueilli par cette filtration une certaine quantité de liquide, on a évaporé 25 centimètres cubes de la solution filtrée et autant de la solution primitive, on a desséché à 100°; on a obtenu :

	gr.
Poids du tannin et de la matière étrangère....	0,465
Poids de la matière étrangère...........	0,175
D'où poids du tannin contenu dans 25 centimètres cubes de la solution.............	0,290

On en déduit, par un calcul très-simple, que 100 d'écorce contenaient 5,80 de tannin.

Ce procédé s'applique à toutes les matières tannantes sans restriction. Nous l'avons simplifié, pour pouvoir le mettre entre les mains des industriels, en remplaçant l'évaporation à sec par la prise des densités des liquides, filtré et non filtré, au moyen de densimètres appropriés. Nous exposerons cette modification dans une prochaine note.

Sur l'identité du bromoxaforme et de l'acétone pentabromée; par M. Grimaux. — M. Grimaux rappelle que le *bromoxaforme* a été obtenu par M. Cahours en traitant le citrate de potasse en solution aqueuse par un excès de brome. Plus tard, M. Stadeler prépara l'*acétone pentachlorée* en soumettant à l'action du chlorate de potasse et de l'acide chlorhydrique

l'acétone, l'acide citrique et d'autres substances. Il y avait donc lieu de penser que le bromoxaforme et l'acétone pentachlorée avaient une constitution identique. M. Cloez considéra le bromoxaforme comme identique avec l'acétate de méthyle pentabromé.

M. Grimaux a observé que l'alcool méthylique et l'acétate de méthyle ne sont pas attaqués à froid par le brome, contrairement à l'opinion de M. Cloez. En chauffant pendant quelques heures, comme l'a fait M. Steiner, 1 molécule d'acétate de méthyle et 5 atomes de brome, distillant jusqu'à 190° le produit de la réaction, on observe que le résidu ne renferme pas de bromoxaforme.

L'auteur a comparé le bromoxaforme à l'*acétone pentabromée*, et il a remarqué que tous deux sont insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool étendu d'eau ; qu'ils présentent la même odeur; qu'ils ont la même forme cristalline; que leur point de fusion a lieu à 75°; qu'en présence des alcalis, ils produisent du bromoforme et du bromure, et enfin que le dosage du brome a donné des chiffres qui conduisent à la formule C^3HBr^5O et non à celle de l'acétate de méthyle pentabromé $C^3HBr^5O^2$.

Sur quelques minéraux de bismuth de la mine de Meymac (Corrèze); par M. Carnot. — M. Carnot a fait connaître dans un précédent travail (1) l'existence d'un gîte de bismuth dans la Corrèze et le procédé métallurgique suivi pour l'extraction du métal. Il donne maintenant la description de quelques-uns des minéraux qu'il a trouvés.

Bismuth sulfuré. — Le bismuth sulfuré de Meymac se distingue du sulfure ordinaire (*bismuthine*), Bi^2S^3, par une couleur gris de plomb légèrement bleuâtre qui lui donne quelque peu l'apparence de l'antimoine sulfuré. La texture est fibreuse, fréquemment rayonnée, mais elle est en même temps lamelleuse, grâce à l'existence d'un clivage facile et qui présente un éclat métallique assez vif. Ce minéral peut se casser aussi suivant

(1) *Journ. de pharm. et de chim.*, t. XIX, p. 221.

deux autres directions. Son poids spécifique est de 6,60; il fond à la flamme d'une bougie, au chalumeau et sur le charbon; il donne rapidement un globule incandescent qui projette des étincelles et laisse un oxyde fondu d'un jaune brun. Il est attaqué très-facilement et avec effervescence par l'acide nitrique. Ce minéral contient 78,40 p. 100 de bismuth, 14,25 de soufre, 3,10 d'arsenic, et de petites quantités de plomb, de cuivre, de fer et d'antimoine.

Bismuth hydrocarbonaté.—Ce minéral est assez abondant pour être exploité; le sulfure semble lui donner naissance. Sa couleur varie du gris plus ou moins foncé au gris verdâtre et au blanc jaunâtre; sa cassure est d'un aspect presque terreux, quelquefois brillante. Sa densité varie de 6,81 à 7,20. Il est facilement attaqué par les acides, avec une vive effervescence, et rapidement dissous par l'acide chlorhydrique même étendu. La dissolution est jaune; elle se trouble par l'eau et donne un abondant précipité blanc d'oxychlorure de bismuth.

Ce minéral renferme de 86,90 à 89,75 p. 100 d'oxyde de bismuth, de 3,74 à 5,35 d'acide carbonique, 3 d'eau et de faibles quantités d'oxydes de plomb, de cuivre et de fer, de chaux, de magnésie, d'acides sulfurique, arsénique, antimonique et chlorhydrique.

Bismuth natif.—Ce métal est en noyaux irréguliers et fragiles. à cassure cristalline, lamelleuse, blanche, douée d'un très-vif éclat; au contact de l'air il prend une légère nuance rougeâtre. Il se compose, pour 100 parties, de 99 de bismuth, de 0,41 de plomb et de petites quantités de fer, d'antimoine, d'arsenic et de soufre.

Bismuth oxydé.—Le bismuth est ordinairement englobé dans une masse compacte, formée d'oxyde de bismuth légèrement hydraté et carbonaté. Elle est opaque, semi-vitreuse, d'un vert jaunâtre clair, assez dure, mais fragile, soluble dans l'acide chlorhydrique avec effervescence, fond au chalumeau et donne facilement sur le charbon un bouton métallique. Sa densité est de 9,22 presque égale à celle du métal lui-même. Elle se compose de 96,70 d'oxyde de bismuth, de 0,68 d'acide carbonique, de 0,55 d'oxyde de plomb et de petites quantités

d'oxyde de fer, d'acides sulfurique, arsénique, antimonique et chlorhydrique.

Mispickel bismuthifère.—Ce minéral contient, sur 100 parties, de 1,62 à 6,58 de bismuth, environ 30 de fer, 40 d'arsenic, 15 de soufre, du plomb, du cobalt, de l'antimoine et 5 à 6 de gangue.

Action de l'acide nitrique sur la paraffine; produits divers qui en résultent; par M. POUCHET. — Lorsqu'on soumet la paraffine à l'action de l'acide nitrique fumant à 47° B., elle s'oxyde et se transforme en un liquide huileux d'un vert jaunâtre. Les produits formés sont des acides gras, tels que les acides caproïque, butyrique, caprylique, caprique, etc., qui se retrouvent surtout dans les eaux mères et les eaux de lavage.

Le produit insoluble dans l'eau et débarrassé par des lavages réitérés des acides qui le rendent impur, est un acide gras désigné sous le nom d'*acide paraffinique*. Le produit brut, soumis à la distillation, commence à bouillir de 90 à 100°; il se décompose et se colore peu à peu. Pour le purifier, on le saponifie par quatre fois son poids de potasse caustique. La paraffine non attaquée se sépare et le savon forme une solution limpide, colorée en rouge orangé. On le précipite par le sel marin, puis on le traite dans une cornue, à chaud, par un excès d'acide tartrique dans le but de séparer les acides volatils.

L'auteur a obtenu ainsi un liquide distillé acide qui, après avoir été saturé par la baryte et évaporé, a laissé cristalliser les sels de baryte des divers acides formés. L'acide paraffinique se sépare dans la cornue à l'état solide; il est coloré en brun noirâtre, mais après quelques cristallisations dans l'alcool concentré et chaud, il se décolore entièrement et il cristallise en paillettes nacrées et brillantes.

L'acide paraffinique pur est d'un blanc légèrement jaunâtre, moins dense que l'eau; son odeur un peu forte rappelle celle de la cire. Il brûle avec une flamme éclairante et fuligineuse. Il est insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool concentré, l'éther, le chloroforme, la benzine et le pétrole. Il rougit la teinture de tournesol.

Cet acide fond entre 45 et 47°; à une température un peu élevée au-dessus de son point de fusion, il se décompose en produits hydrocarbonés et en un résidu charbonneux fixe.

L'acide nitrique à chaud le transforme en acide subérique et en dérivés nitrés. Sa formule est $C^{48}H^{47}O^{3}$, HO. C'est un acide monobasique. La formule de la paraffine serait $C^{48}H^{50}$.

De la passivité du fer; par M. DE REGNON. — Pour reproduire d'une manière assurée les phénomènes si capricieux de la *passivité*, l'auteur se sert de fils de fer ou de tiges de fleuret dont la surface est protégée sur une certaine longueur par un tube de verre ou une couche de mastic. L'extrémité libre, sur une longueur de 2 ou 3 centimètres, doit être plongée tout entière dans l'acide. Voici quelques-uns des faits qu'il a observés :

1° Un courant électrique *entrant par le fer* dans un acide azotique quelconque le rend passif, avec dégagement d'oxygène; après rupture du courant, le fer reste passif. Le courant *sortant par le fer* détruit la passivité;

2° On arrête l'attaque du fer par l'acide azotique en le touchant ou mieux en le frottant avec le platine, l'or, le charbon;

3° Si l'on met en contact un fil de fer passif et un fil actif, on aura ou l'attaque ou la passivité des deux fils suivant les dispositions qu'on aura prises;

4° On peut laver dans l'eau, sans détruire la passivité, l'extrémité d'un fil, pourvu qu'on ait soin de ne pas enfoncer le fil dans l'eau jusqu'au-dessus du mastic protecteur;

5° Les corps oxydants sont sans action sur le fer passif. Les corps désoxydants détruisent la passivité;

6° Les actions de contact se réduisent à des actions électriques; plusieurs expériences semblent démontrer cette proposition;

7° L'auteur pense que la plupart des causes qui *produisent la passivité* du fer peuvent se réduire à une force voltaïque portant l'oxygène sur le fer et le polarisant à la surface de ce métal. Il croit aussi que la plupart des causes qui *détruisent la passivité* du fer peuvent se réduire, ou à une force voltaïque de sens contraire, ou a un courant dû à la polarisation de

l'oxygène et par lequel elle s'épuise, ou enfin à une absorption du gaz polarisé par un corps avide d'oxygène.

Sur l'acide fluoxyborique; par M. Basarow. — Cet acide, découvert en 1809 par Gay-Lussac et Thénard, se forme lorsqu'on sature l'eau par le fluorure de bore. C'est un liquide incolore, très-épais, fumant à l'air, attaquant vivement les matières organiques et formant des sels avec les bases. On a représenté sa composition par la formule $BoO^{2}H,3HFl$.

M. Basarow ne pense pas que cet acide soit un corps homogène; il a reconnu, en effet, que distillé dans une cornue de platine, à 140°, il laisse dégager beaucoup de fluorure de bore et que vers 160-170°, il donne un liquide excessivement fumant à l'air. A 180°, à 185° et à 200°, l'auteur a obtenu des liquides moins fumants et moins denses. L'acide fluoxyborique ne serait donc qu'une dissolution d'acide borique dans de l'acide hydrofluoborique.

L'analyse d'un échantillon de cet acide préparé en distillant les portions moyennes, la densité de sa vapeur ont fourni de nouvelles preuves en faveur de la manière de voir de l'auteur.

L'auteur a étudié ensuite les fluoxyborates préparés par Berzélius, et il croit avoir démontré que le sel obtenu par l'évaporation d'une solution contenant 3 molécules de fluorure de sodium et 1 molécule de borate sodique n'est pas une combinaison chimique, puisqu'il peut être séparé en ses composants par une simple cristallisation fractionnée.

Sur l'absorption de l'ammoniaque de l'air par les végétaux; par M. Schlœsing. — M. Schlœsing a essayé de démontrer l'assimilation de l'ammoniaque par les feuilles des végétaux. L'expérience a consisté à cultiver deux tabacs dans des conditions pareilles, avec cette seule différence que l'un, le n° 1, développait son feuillage dans une atmosphère pourvue de vapeurs ammoniacales, l'autre, le n° 2, dans une atmosphère privée de ces vapeurs. L'appareil se composait d'une caisse en bois, contenant 75 kilogrammes de terre, d'un bassin circulaire posé sur la caisse, laissant passer la tige du tabac par une tubu-

lure centrale, et enfin d'une cloche en verre de 250 litres renversée sur le bassin. Tous les joints étaient parfaitement lutés et l'atmosphère pouvait être composée au gré de l'opérateur. On couvrait le fond de l'un des bassins d'une dissolution très-faible de sesquicarbonate d'ammoniaque renouvelée tous les jours. Cette dissolution était au titre de 0^{gr},900 de sesquicarbonate pour 1 litre d'eau. L'expérience a duré six semaines.

Les feuilles, bourgeons, tige, racines de chaque plant ont été récoltés à part, séchés, pesés, et l'azote a été dosé par combustion de la matière organique.

L'ammoniaque volatilisée dans l'un des appareils a été, pendant toute la durée de l'expérience, de 1^{gr},327 = 1^{gr},093 d'azote. Chaque mètre cube d'air ayant traversé la cloche contenait, en moyenne, 25 milligrammes d'ammoniaque.

Le poids des récoltes a été pour le n° 1 (tabac alimenté de gaz ammoniac) de 146^{gr},9, contenant 3^{gr},260 d'azote, et pour le n° 2, de 139^{gr},10 renfermant 2^{gr},460 d'azote. La différence pour l'azote a donc été de 0^{gr},800. La plante n'a donc absorbé que les trois quarts environ de 1^{gr},093 offert pendant l'expérience, à l'état d'ammoniaque.

L'analyse a prouvé que les composés azotés dérivés de l'ammoniaque assimilée se sont répandus dans le végétal entier. Les diverses parties du n° 1 étaient toutes plus riches en azote que les parties correspondantes du n° 2.

Cette expérience démontre donc l'assimilation par les plantes de l'ammoniaque contenue dans l'air. P.

REVUE PHARMACEUTIQUE.

Sur l'épithème argileux; par M. P. VIGIER. — M. Vigier vient de proposer un nouveau topique pour le pansement des plaies. La base de cette préparation est l'argile ou terre glaise fine des statuaires employée depuis longtemps, surtout dans la médecine vétérinaire. Afin d'adapter cette substance à la pratique médicale, mieux qu'on ne l'avait fait jusqu'à présent,

M. Vigier l'a mélangée avec la glycérine, qui a la propriété de la conserver toujours humide et de former avec elle une préparation plus agréable à l'œil, plus maniable et plus facile à étendre sur le linge à pansement. Voici la formule et le mode de préparation de ce médicament :

Épithème argileux :

Terre glaise fine et humide des statuaires.	100 grammes.
Glycérine pure.	50 —

On triture dans un mortier jusqu'à parfait mélange, et comme la terre glaise contient toujours des corps durs sous le doigt, on les fait disparaître en broyant le mélange sur le porphyre au moyen de la molette ou d'un rouleau de marbre. Si l'on emploie l'argile desséchée, il faut tenir compte de l'eau qu'elle a perdue, et la formule devient alors :

Argile sèche en poudre impalpable.	75 grammes.
Eau.	25 —
Glycérine.	50 —

On triture jusqu'à ce que le mélange soit bien homogène.

Pour employer cet épithème, il suffit de l'étaler sur un linge en couche un peu épaisse. Si l'on se contente de recouvrir le linge d'une bande, il finira par sécher malgré la glycérine et adhérer jusqu'à un certain point quand on voudra le renouveler.

Afin d'éviter cet inconvénient, il convient de recouvrir le linge d'une feuille mince de gutta-percha (*Baudruche Hamilton*), ou, à la rigueur, de taffetas gommé; la première est de beaucoup préférable à cause de sa légèreté et de son adhérence à la peau et aussi parce qu'elle est imputrescible. Sous cette enveloppe, l'épithème ne se dessèche jamais et devient même plus mou sous l'action de la sueur qui ne trouve pas à s'échapper.

Cet épithème adhère à la peau et aux linges, empêche le glissement et contribue à maintenir le pansement en place; de plus, il ne se corrompt jamais. Il est très-propre et peut s'enlever facilement à l'eau, ce qui lui donne un avantage incontestable sur les corps gras. Grâce à son état compacte, il isole de l'air, autant qu'on peut l'espérer, une plaie qui doit sup-

purer, et a la propriété de diminuer considérablement la suppuration et d'avancer la cicatrisation.

Sur le chlorhydrate de narcéine; par M. Wright. — M. Wright confirme le fait annoncé par M. Petit que pour obtenir le chlorhydrate normal de narcéine, il faut employer un excès d'acide chlorhydrique. En employant 8 à 9 équivalents de ce dernier, on obtient un sel ayant pour composition :

$$C^{23}H^{29}AzO^{9}, HCl, 2\ 1/2\ H^{2}O.$$

Si l'on dissout ce sel dans cinquante fois son poids d'eau, on obtient par le refroidissement à 35° des filaments déliés renfermant $6(C^{23}H^{29}AzO^{9})HCl$. Mais cette composition n'est pas constante, car de nouvelles cristallisations abaissent encore la proportion d'acide chlorhydrique, sans que celui-ci puisse être éliminé complétement.

L'action à chaud de l'acide chlorhydrique concentré sur la narcéine enlève à cette base une molécule d'eau et donne naissance à un chlorhydrate qui renferme $C^{23}H^{27}AzO^{8}$, HCl. La base de ce sel est amorphe, peu soluble dans l'éther; ses sels donnent avec le chlorure ferrique une coloration bleu pourpre.

Formules pour l'emploi de la viande crue. — La viande crue, dont l'usage est maintenant répandu, ne laisse pas que d'être un médicament répugnant, sous quelque forme qu'on la présente aux malades.

Plusieurs modes d'administration ont été indiqués; voici ceux conseillés par M. Yvon :

Viande crue (filet).........	250	grammes.
Amandes douces mondées...	75	—
Amandes amères.........	5	—
Sucre blanc............	80	—

On monde d'abord les amandes et on les pile avec la viande et le sucre dans un mortier en marbre de façon à obtenir une pâte homogène. Pour avoir un produit d'un aspect plus agréable et retenir en même temps les quelques fibres qui auraient échappé à l'action du pilon, on peut pulper cette pâte.

Lorsqu'elle a subi cette opération, la pâte présente une couleur rosée et offre une saveur très-agréable, ne rappelant en rien la viande crue. Elle peut se conserver sans altération pendant un assez long temps, même en été, pourvu qu'elle soit placée dans un endroit frais et sec.

Si l'on veut donner à la préparation la forme liquide, il suffit de délayer une certaine quantité de pâte avec de l'eau, en prenant les mêmes précautions que pour la préparation du looch au moyen de la pâte amygdaline. La quantité d'eau à ajouter n'a pas besoin d'être fixée; elle varie suivant le degré de liquidité que l'on veut donner au mélange.

On peut aussi préparer directement l'émulsion sans passer par l'intermédiaire de la pâte. Alors on prend :

Viande crue.	50	grammes.
Amandes douces mondées. . . .	15	—
Amandes amères.	1	—
Sucre blanc.	16	—

On pile, dans un mortier de marbre, la viande, le sucre et les amandes comme précédemment, et l'on ajoute peu à peu la quantité d'eau jugée nécessaire, puis on passe dans une étamine.

Quel que soit le mode de préparation adopté, l'émulsion se maintient au moins vingt-quatre heures, et quand elle se sépare au bout de ce temps, une légère agitation suffit pour rendre le mélange homogène. Pour rendre la pâte plus nourrissante, on peut y ajouter un ou plusieurs jaunes d'œuf.

M. Lailler propose la formule suivante pour administrer la viande crue :

Viande crue râpée.	100	grammes.
Sucre pulvérisé..	40	—
Vin de Bagnols.	20	—
Teinture de cannelle..	3	—

On incorpore le sucre à la viande crue dans un mortier de marbre, puis on ajoute le vin et la teinture. On obtient ainsi un mélange qui a l'aspect d'une marmelade et une saveur agréable. La composition répond aux exigences d'une alimentation tonique et reconstituante. (*J. des conn. méd.*)

Sur la purification des glycérines brutes du commerce; par M. JOHN CASTHELAZ. — Les glycérines qui proviennent de la saponification et surtout de la distillation des corps gras, renferment des sels calcaires et des acides gras, soit libres, soit plus ou moins oxydés, soit combinés à la chaux ou à d'autres bases.

Ces acides contribuent beauconp à la coloration et à la mauvaise odeur des glycérines brutes.

Les substances employées par M. Casthelaz éliminent à la fois la chaux et les acides gras; leur prix est minime, car ce sont de préférence le sulfate d'alumine et le carbonate de chaux. Les principes de son procédé sont : 1° la réaction du sulfate d'alumine sur les sels calcaires à acides gras, qui donne naissance à un précipité de sulfate de chaux en éliminant cette base, et qui sépare en même temps les acides gras soit à l'état de savons insolubles, soit à l'état libre; 2° la réaction du carbonate de chaux sur le sulfate d'alumine en excès, qui, donnant un nouveau précipité de sulfate de chaux et d'alumine libre, élimine ainsi le premier réactif employé; 3° la décoloration plus ou moins complète de la glycérine brute en raison de l'entraînement mécanique de la matière colorante par les précipités calcaires et alumineux formés; 4° la désinfection partielle de la glycérine par l'élimination des acides gras.

Le mode d'opérer consiste à prendre la glycérine brute à 28°, à la ramener à 14 ou 15° Baumé par addition d'eau, à la traiter par 1, 2 ou 3 pour 100 de sulfate d'alumine en dissolution, à la porter et la maintenir à l'ébullition pendant une demi-heure. On laisse refroidir, les précipités se déposent et l'on filtre ou décante.

Le liquide, qui est généralement acide, est traité à l'ébullition par 1, 2 ou 3 pour 100 de carbonate de chaux; on filtre ou l'on décante lorsqu'il est saturé et reposé; on évapore et l'on ramène la glycérine à 28°. Celle-ci est rendue blanche en la filtrant sur du noir animal.

Si l'on veut avoir une glycérine tout à fait exempte de chaux, il est bon de précipiter cette base au moyen de l'acide oxalique, de l'oxalate d'ammoniaque ou du phosphate d'ammoniaque tribasique. (*Bull. Soc. chim.*) T. G.

Note relative à l'essai de l'acide thymique (thymol); par M. Lepage, de Gisors.

Les propriétés antiseptiques et antiputrides de l'acide thymique ont été parfaitement établies dans ces dernières années. Il a été constaté que, sous son influence, les plaies dites de mauvaise nature cessent de répandre une odeur désagréable, deviennent rosées, bourgeonnent bien, et que leur cicatrisation marche avec rapidité.

Si son prix de revient était moins élevé, il serait certainement, à cause de son odeur agréable, préféré à l'acide phénique dans la plupart des cas où l'emploi de ce dernier est indiqué.

L'acide thymique existe sous deux états différents : cristallisé et liquide. S'il était facile de se le procurer sous le premier état, nous conseillerions aux pharmaciens, pour être certains de l'avoir *pur*, de ne jamais l'acheter que cristallisé et de le faire fondre eux-mêmes (il est fusible à 44°), puisque après cette opération il constitue un liquide permanent.

Mais les fabricants de produits chimiques ne le délivrant d'ordinaire qu'à l'état liquide et sous cette forme, nous avons trouvé trois fois sur quatre qu'il contenait, soit du thymène, soit de l'essence de thym.

Selon M. Lallemand qui a fait une intéressante étude chimique de cet acide, l'eau ne le précipite pas de son soluté alcoolique, tandis que le contraire a lieu s'il renferme de l'essence de thym. Nos expériences à ce sujet étant en désaccord avec celles de ce savant chimiste, nous nous sommes livré à quelques recherches ayant pour but de trouver un moyen d'essai plus certain. Après diverses expériences, nous nous sommes arrêté au procédé suivant qui nous a donné de bons résultats : on met dans un tube fermé par un bout, petit et étroit, 3 grammes d'une solution de potasse à l'alcool faite au dixième, on y fait tomber 10 gouttes de l'acide à essayer, et bouchant le tube, on l'agite vivement pendant une ou deux minutes, puis on laisse reposer. Si l'acide thymique est pur, il se combine entièrement à l'alcali et le liquide resté homo-

gène dans toutes ses parties, même après plusieurs heures de repos; tandis que s'il renferme, soit du thymène, soit de l'essence de thym, une couche huileuse plus ou moins épaisse ne tarde pas à venir surnager le liquide alcalin.

Note sur la vératrine; par M. Lepage, de Gisors.

La vératrine pulvérulente et légère des fabricants de produits chimiques, d'après l'examen que nous avons fait de plusieurs échantillons provenant de sources différentes, nous paraît être, du moins dans la plupart des cas, tout simplement *le produit précipité par l'ammoniaque ou un autre alcali de la dissolution sulfurique de l'alcaloïde décolorée par le charbon*, produit que l'on a négligé de reprendre par l'éther pur, comme le prescrit le Codex. En effet, cette vératrine du commerce, traitée par l'éther à 65 B., laisse toujours un résidu brun (vératrin de Couerbe) soluble dans l'alcool et que nous avons trouvé une fois de 20 p. 100, tandis qu'au contraire la vératrine qui a été obtenue en suivant exactement les prescriptions du Codex doit se présenter sous la forme d'une matière résinoïde incolore, *entièrement* soluble dans l'éther pur.

Le pharmacien qui ne prépare pas la vératrine dans son laboratoire ne doit donc jamais négliger de s'assurer si celle qu'il tire du commerce se dissout complétement dans l'éther à 65°. Dans le cas où elle laisserait un résidu brun, il n'aurait, pour la purifier, qu'à dissoudre la totalité dans six à huit fois son poids de ce véhicule, à laisser déposer, à décanter le soluté clair dans une capsule pour laisser l'éther s'évaporer.

Qu'il nous soit permis pour terminer cette note de rappeler les deux caractères spéciaux de cet alcaloïde.

1° Une parcelle de vératrine mise en contact avec 10 grammes d'acide sulfurique lui communique d'abord une teinte jaune qui passe bientôt au rouge de sang et persiste. Cette teinte est dichroïque.

2° Quelques centigrammes de cet alcaloïde ajoutés à 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique y développent *à l'ébullition* une coloration rouge pourpre très-belle.

Quelques auteurs disent que la vératrine, au contact de l'acide azotique, développe une couleur écarlate. Il nous a été impossible d'obtenir cette réaction ; nous n'avons jamais observé qu'une légère coloration jaune assez fugace.

REVUE MÉDICALE.

Sur quelques médicaments anesthésiques nouveaux. — Dans un ouvrage sur les agents médicamenteux introduits dans la thérapeutique depuis quelques années, M. le professeur Heckel vient de tracer l'histoire médicale et pharmaceutique des médicaments anesthésiques nouveaux. Nous ne rapporterons pas les pages, d'ailleurs très-intéressantes, qu'il a consacrées au chloral, parce que nous avons eu le soin de tenir nos lecteurs au courant de toutes les recherches qui ont été publiées sur ce composé. On se rappelle le travail remarquable sur la *thérapeutique du chloral* que notre savant collaborateur, le professeur Gubler, a inséré dans les cahiers de juillet, août et septembre 1873 de ce recueil et que M. Heckel a reproduit *in extenso* dans son livre. Nous nous bornerons donc à lui emprunter les renseignements qui se rapportent au nitrite d'amyle, au bromal, au bichlorure de méthylène et au bromoforme.

Nitrite d'amyle. — Le nitrite d'amyle a été découvert, en 1844, par M. Balard, en faisant agir l'acide azotique sur l'alcool amylique. M. Veyrières a proposé de le préparer de la manière suivante. On prend de l'alcool amylique du commerce, on le lave, on le distille plusieurs fois, en fractionnant les produits jusqu'à ce que l'on ait obtenu un liquide bouillant à 132°. A l'alcool amylique ainsi purifié on ajoute un quart en volume d'acide azotique et l'on agite avec soin. Une petite quantité du mélange est alors introduite dans une cornue chauffée au bain-marie; dès qu'on aperçoit les premières bulles, on cesse de chauffer et on laisse la réaction se terminer seule. Pour distiller les produits de cette opération, il suffit d'une cornue en verre que l'on chauffe au bain-marie et d'un récipient plongeant en partie dans l'eau froide; on n'a pas à craindre, à cette

température, la formation d'aucun autre composé amylique. On ajoute au produit de cette distillation 1 gramme de potasse caustique pour 20 grammes de liquide, on agite de temps en temps pendant quelques heures, on décante la partie supérieure et on la distille. Il se forme dans le récipient deux couches, une inférieure blanche et une supérieure jaunâtre de nitrite d'amyle que l'on sépare de la première.

Le nitrite d'amyle, $C^5H^{11}AzO^2$, est liquide, d'une densité de 0,87, bouillant à 99° et d'une odeur assez prononcée de pomme de reinette.

Lorsqu'on respire deux gouttes de nitrite d'amyle pendant quelques minutes, le pouls s'accélère, les battements du cœur deviennent énergiques, la face se colore, mais ces symptômes disparaissent rapidement lorsqu'on cesse les inhalations. Lorsque la dose dépasse 40 à 50 gouttes, chez le chien, la mort peut survenir avec des phénomènes convulsifs.

On doit toujours employer le nitrite d'amyle en inhalations à la dose de 4 à 10 gouttes.

Bromal (*hydrure de tribromacétyle*), $C^2HBr^3O = C^2Br^3O.H$.— Il existe à l'état anhydre ou liquide et hydraté ou solide. Il ressemble au chloral, dont il présente les propriétés chimiques et organoleptiques. Toutefois il est encore plus irritant que ce dernier.

Le bromal est huileux, incolore, d'une odeur vive et d'une saveur brûlante. Il a une densité de 3,34, est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, bout au-dessous de 100° et distille sans décomposition. La potasse le transforme en bromoforme et en formiate de potasse; il se combine avec l'alcool et donne l'*alcoolate de bromal*, C^2Br^3HO, C^2H^6O, analogue à l'*alcoolate de chloral*.

On prépare le bromal en versant peu à peu 3 à 4 parties de brome dans une partie d'alcool refroidi. Après quinze jours de contact, on concentre par distillation le mélange qui laisse dégager le brome en excès, ainsi que les produits plus volatils que le bromal; ce dernier passe entre 165 et 180° avec une matière huileuse insoluble dans l'eau. En ajoutant de l'eau à ce produit, il se forme, comme avec le chloral, de l'hydrate de bromal, C^2HBr^3O, H^2O.

Le bromal ne donne pas lieu aux effets hypnotiques, pro-

duits par le chloral, malgré quelques effets anesthésiques apparents. Les animaux meurent dans un état d'asphyxie effroyable causée par une hypersécrétion bronchique, par suite de l'action irritante du bromal. L'emploi du bromal chez l'homme doit donc être proscrit.

Bichlorure de méthylène ou chlorure de méthyle monochloré CH^2Cl^2. — Il est fréquemment employé par les médecins anglais et italiens, mais on connaît très-peu en France les effets de cet agent.

Cet anesthésique appartenant à la même famille que le chloroforme, c'est par induction que Richardson a été conduit à en reconnaître les propriétés hypnotiques. Comme le chloroforme appartient à la série méthylique, dont il forme le troisième degré de chloruration, il était naturel d'étudier les autres chlorures de cette série :

1° Chlorure de méthyle CH^3Cl;

2° Chlorure de méthyle monochloré CH^2Cl^2;

3° Chloroforme ou chlorure de méthyle bichloré HCl^3;

4° Perchlorure de carbone ou chlorure de méthyle perchloré CCl^4.

Le chloroforme est employé depuis longtemps comme anesthésique, et l'on sait que le perchlorure de carbone possède aussi des propriétés hypnotiques. Richardson a démontré par des expériences faites sur les animaux que les deux premiers amènent en très-peu de temps l'insensibilité et le sommeil. Mais le chlorure de méthyle est un corps gazeux et, par conséquent, d'un emploi difficile, tandis que le chlorure de méthyle monochloré est un liquide dont le point d'ébullition est un peu inférieur à celui de l'éther. Sa densité égale, à 18°, 1,344; il bout à 30°,5 et sa densité de vapeur est 3,012. On l'obtient par l'action du chlore sur le chlorure de méthyle. Ce dernier se prépare en distillant le sulfate de méthylène avec du sel marin.

La plupart des malades inhalent ce liquide sans répugnance et sans qu'il soit besoin d'un appareil spécial d'inhalation : on l'emploie soit répandu sur une éponge, soit sur une flanelle suspendue à un cercle métallique. Son emploi ne provoque pas la toux, mais une légère lacrymation. Les premiers effets de cet

agent sont très-analogues à ceux du chloroforme ; mais il est plus long à produire le même degré d'anesthésie, et celle-ci est aussi plus longue à se dissiper. Pour Richardson, le chlorure de méthyle monochloré est un anesthésique général très-efficace qui produit une insensibilité aussi profonde que celle amenée par le chloroforme ; mais pour que l'anesthésie soit complète, il en faut une dose plus considérable, comme 6 est à 4. La narcose dure plus longtemps et est facile à reproduire; son influence sur les centres nerveux est uniforme. Il cause peu de trouble, et son élimination est rapide. Ce produit est fourni par la maison Robbin de Londres, qui le fabrique spécialement.

Cet anesthésique a été employé avec succès par MM. Richardson, Spencer Wels, Rossi, Peter Marshall, Tourdes et Hepp. Les deux derniers expérimentateurs le placent un peu au-dessous du chloroforme, mais ils le considèrent comme plus actif que l'éther. Il convient de remarquer qu'il est inflammable et plus volatil que le chloroforme, ce qui est un inconvénient.

Bromoforme ou *bromure de méthyle*, CH^3Br. — Les propriétés anesthésiques du bromoforme, étudiées par Nunneley et M. Rabuteau, sont semblables à celles du chloroforme. Les animaux auxquels on fait respirer les vapeurs de ce corps sont bientôt plongés dans la résolution musculaire et dans l'insensibilité.

Cette substance n'ayant pas encore été employée chez l'homme, on ne sait pas si elle offre des avantages sur le chloroforme ou des inconvénients. M. Heckel a observé que le bromoforme est l'anesthésique par excellence des végétaux doués de mouvements provoqués (*Berberis*, *Cistus*, *Mimosa sensitiva*, etc.), et qu'il est complétement inoffensif chez un grand nombre d'animaux.

Le bromoforme est liquide, incolore, présente l'aspect, l'odeur et la saveur du chloroforme; mais sa densité est plus forte, 2,13, sa volatilité est moindre, et il dissout l'iode en se colorant en rouge cramoisi magnifique, tandis que le chloroforme se colore en violet. Il est presque insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'esprit de bois, l'éther et les huiles

essentielles. Il bout à 152°, et en présence de la potasse, il donne du bromure et du formiate de potassium.

Le bromoforme peut être considéré comme de l'hydrure de méthyle, dans lequel un atome d'hydrogène a été remplacé par un atome de brome. M. Berthelot l'a, en effet, dérivé des produits gazeux de la distillation de l'acétate de soude par l'action du brome. Du reste, la production du bromoforme aux dépens de l'acétone avait déjà été signalée par M. Dumas.

Le bromoforme s'obtient ordinairement en traitant l'alcool, l'esprit de bois ou l'acétone par le bromure de chaux et plus rapidement et en plus grande quantité, suivant M. Lefort, en faisant réagir directement le brome sur un mélange à parties égales d'esprit de bois et de potasse. Le bromoforme ne tarde pas à se déposer sous forme d'un liquide que l'on distille parfaitement pur sur du chlorure de calcium.

Ce composé se produit aussi, suivant M. Cahours, lorsqu'on ajoute à une dissolution concentrée de citrate de potasse du brome par petites portions. Il se dégage de l'acide carbonique, et l'on obtient un liquide huileux très-pesant, fluide, incolore, d'une odeur aromatique contenant du bromoforme qui, en raison de sa volatilité, peut s'obtenir facilement, et une substance solide et cristallisable moins volatile, le *bromoxaforme*, C^8HBr^5O.

On peut également produire le bromoforme en distillant du bromal sur une dissolution de potasse.

ASSOCIATION FRANÇAISE POUR L'AVANCEMENT DES SCIENCES.

Session de Lille 1874.

Discours sur la théorie des atomes; par M. WURTZ, membre de l'Institut.

Après avoir rappelé la théorie dualistique de Lavoisier, la théorie électro-chimique de Berzélius, la théorie atomique de Dalton, la découverte d'un radical composé, le cyanogène, par Gay-Lussac et l'hypothèse de Berzélius sur la structure des

molécules organiques, M. Wurtz s'exprime en ces termes :

Ces efforts stériles d'un grand esprit (Berzélius) ont inauguré le déclin, sinon marqué le terme des idées dualistiques, qui étaient à la base de ce qu'on a appelé, improprement peut-être l'ancienne chimie. La nouvelle va commencer désormais. De grandes découvertes, interprétées avec talent et hardiesse, vont lui donner une impulsion qui dure encore.

Il y avait alors, je parle d'il y a quarante ans, de jeunes hommes, à leur tête M. Dumas et Liebig dans le camp opposé, qui cultivaient avec ardeur l'étude des composés organiques.

Convaincus que la constitution de ces composés ne peut être déduite que de l'étude attentive de leurs propriétés et de leurs métamorphoses, ils ont pris à tâche d'interroger ces corps eux-mêmes, de les transformer, de les tourmenter en quelque sorte par l'action des réactifs les plus divers, dans l'espoir de découvrir leur structure intime. Et c'est là, messieurs, la vraie méthode en chimie : déterminer la composition des corps, et par l'analyse attentive de leurs propriétés fixer, autant que possible, le groupement de leurs dernières particules. C'est aussi le couronnement de notre science et l'unique mais précieuse contribution qu'elle puisse fournir pour la solution de ce problème éternel : la constitution de la matière.

Des recherches qui ont été faites à cette époque et dans cet esprit un fait capital s'est dégagé : il est relatif à l'action du chlore sur les composés organiques. Ce corps simple leur enlève de l'hydrogène et peut se substituer à cet élément, atome par atome, sans que l'équilibre moléculaire soit troublé et sans que, ajoutait M. Dumas, les propriétés fondamentales soient modifiées. Cette proposition rencontra d'abord la plus violente contradiction. Comment le chlore pourrait-il prendre la place de l'hydrogène et jouer son rôle dans les combinaisons? Ces deux éléments, disait Berzélius, sont doués de propriétés contraires, et si l'un fait défaut, l'autre ne saurait y suppléer, car enfin ce sont deux frères ennemis, peu disposés et nullement propres à se soutenir dans la maison. Ces critiques et bien d'autres n'ont pas prévalu contre l'autorité des faits. La théorie des substitutions est sortie triomphante de cette grande discussion, qui marque une date dans l'histoire de notre science.

Son développement naturel y a introduit peu à peu des idées nouvelles sur la constitution des composées chimiques et sur le mode de combinaison des éléments qu'ils renferment.

Ces idées se sont fait jour par diverses comparaisons ingénieuses. Laurent considérait les composés organiques comme formés de noyaux avec des appendices, les uns et les autres admettant dans leur structure des atomes groupés avec une certaine symétrie. M. Dumas les comparait à des édifices dont ces atomes constituent, en quelque sorte, les matériaux. De là l'expression pittoresque, mais pleine de justesse, d'édifices moléculaires pouvant se modifier, dans certains cas, par la substitution d'une partie à une autre, et que, dans d'autres cas, le choc de puissants réactifs peut faire écrouler. Dans l'une et l'autre conception, les molécules chimiques étaient envisagées comme formant un ensemble, un tout. Un peu plus tard, M. Dumas les a comparées à des systèmes planétaires; et ici il a véritablement devancé son époque en laissant entrevoir les groupes d'atomes maintenus en équilibre par l'affinité, mais entraînés par des mouvements, comme les planètes d'un système solaire sont sollicitées par la gravitation, et emportées dans l'espace. C'est dans ces mouvements des atomes et des molécules qu'il faudra chercher plus tard la source des forces physiques et chimiques; mais je ne veux pas anticiper sur les temps. J'ai essayé de montrer comment les idées sur la combinaison chimique se sont modifiées peu à peu sous la double influence de l'hypothèse des atomes et des faits mis au jour par l'école française concernant leur remplacement réciproque dans les combinaisons. Formant un tout plus ou moins complexe, les molécules des substances organiques peuvent se modifier par substitution et donner naissance à une multitude de dérivés qui se rattachent naturellement à la substance mère, à laquelle ils sont semblables. Celle-ci leur sert de modèle ou de type. L'idée typique ainsi introduite dans la science y a pris bientôt une très-large place.

Elle lui a apporté d'abord de précieux éléments de classification. Tous les composés dérivés par substitution d'un même corps étaient rangés dans la même famille, dont ce dernier était en quelque sorte le chef. De là des groupes de corps par-

faitement distincts les uns des autres, et dont les découvertes de chaque jour multipliaient sans cesse le nombre. Il a fallu non-seulement mettre de l'ordre dans toutes ces tribus, mais les rattacher les unes aux autres par un lien commun. L'honneur d'avoir découvert ce principe supérieur de classification appartient à Laurent et à Gerhardt, vaillants champions de la science française, auxquels une mort prématurée a ravi, sinon la victoire, du moins les satisfactions de la victoire. Laurent a dit le premier qu'un certain nombre de composés minéraux et organiques possédaient la constitution de l'eau, et cette idée, brillamment développée par M. Williamson, a été généralisée par Gerhardt. D'après ce dernier, tous les composés minéraux et organiques peuvent être rapportés à un petit nombre de types, dont l'acide chlorhydrique, l'eau, l'ammoniaque sont les principaux. Dans ces composés, relativement simples, un élément peut être remplacé par un autre élément ou par un groupe d'atomes faisant fonction de radical, de telle sorte que ce remplacement engendre une multitude de composés divers reliés entre eux par l'analogie de leur structure, sinon par la concordance de leurs propriétés.

Ce dernier point était nouveau et important. Les corps appartenant à un même type et semblables par leur structure moléculaire peuvent différer beaucoup par leurs propriétés : celles-ci dépendent non-seulement de l'arrangement des atomes, mais aussi de leur nature. Ainsi les corps minéraux et organiques rangés dans le type eau sont, suivant la nature de leurs éléments ou de leurs radicaux, des bases puissantes, des acides énergiques ou des substances indifférentes, idée juste et forte, qui a établi un lien entre les corps les plus divers, et qui a renversé définitivement les barrières que l'usage avait établies et que la faiblesse de la théorie avait maintenues entre la chimie minérale et la chimie organique. Et pourtant ce ne fut là qu'une étape dans la marche des idées. De quel droit et par quel privilége, a-t-on dit, les composés relativement simples que nous venons de nommer pourraient-ils servir de type à tous les autres, et pourquoi la nature se serait-elle astreinte à façonner tous les corps sur le mode de l'acide chlorhydrique, de l'eau, de l'ammoniaque? Cette difficulté était sérieuse ; elle a

été levée; elle est devenue l'occasion d'une discussion approfondie et le germe d'un progrès réel.

Ces composés typiques représentent au fond diverses formes de combinaison dont il est nécessaire de faire remonter la diversité à la nature des éléments eux-mêmes. Ces derniers impriment à chacun de ces composés-types un caractère particulier et une forme spéciale. Les atomes de chlore sont ainsi faits, qu'il ne faut à l'un d'eux qu'un seul atome d'hydrogène pour former de l'acide chlorhydrique, alors qu'un atome d'oxygène prend deux atomes d'hydrogène pour former de l'eau, qu'un atome d'azote en demande trois pour constituer de l'ammoniaque, et qu'un atome de carbone en exige quatre pour devenir gaz des marais. Quelle différence dans le pouvoir de combinaison de ces éléments et, en quelque sorte, dans leurs appétits pour l'hydrogène ! Et cette différence ne serait-elle pas liée à quelque particularité dans leur manière d'être, à quelque propriété inhérente à la matière elle-même et qui imprimerait à chacun de ces composés hydrogénés une forme spéciale? Il en est ainsi.

On admet aujourd'hui que les atomes ne sont pas immobiles, même dans les corps en apparence les plus fixes et dans les combinaisons toutes faites. Au moment où celles-ci se forment les atomes se précipitent les uns sur les autres. Dans ce conflit, on remarque ordinairement un dégagement de chaleur, résultant de la dépense de force vive que les atomes ont perdue dans la mêlée, et l'intensité de ce phénomène calorifique donne la mesure de l'énergie des affinités qui ont présidé à la combinaison. Mais il y a autre chose dans les phénomènes chimiques que l'intensité des forces qui sont en jeu et qui s'épuisent plus ou moins par un dégagement de chaleur : il y a leur mode; il y a cette attraction élective dont parlait Bergman il y a un siècle et qui gouverne la forme des combinaisons. Les atomes des divers corps simples ne sont pas doués des mêmes aptitudes de combinaison les uns à l'égard des autres : ils ne sont pas équivalents entre eux. C'est ce qu'on nomme l'atomicité, et cette propriété fondamentale des atomes est liée sans doute aux divers modes de mouvement dont ils sont animés. Lorsque ces atomes se combinent entre eux, leurs mouvements ont

besoin de se coordonner réciproquement, et cette coordination détermine la forme des nouveaux systèmes d'équilibre qui vont se former, c'est-à-dire des nouvelles combinaisons.

C'est avec des atomes ainsi pourvus que les chimistes construisent aujourd'hui les édifices moléculaires. S'appuyant à la fois sur les données de l'analyse et sur l'étude des réactions, ils expriment la composition des corps par des formules qui marquent la nature, le nombre et l'arrangement des atomes que renferme chaque molécule de ces corps. Mais quoi! s'agit-il ici d'un exercice ingénieux de l'esprit et cette construction de formules à l'aide de ces matériaux symboliques que l'on trie, que l'on ordonne pour donner à l'édifice moléculaire une forme déterminée, est-ce affaire de pure curiosité? En aucune façon. Ces formules, à l'aide desquelles on exprime la composition des corps et la constitution de leurs molécules, offrent aussi un secours précieux pour l'interprétation de leurs propriétés, pour l'étude de leurs métamorphoses, pour la découverte de leurs relations réciproques, toutes choses qui sont intimement liées, pour chaque corps, à la nature et à l'arrangement des atomes. Aussi l'investigation et la comparaison de ces formules fournissent-elles à l'esprit de recherche les éléments d'une puissante synthèse. Que de trésors acquis à la science par ce procédé qui consiste à déduire les transformations des corps de leur structure moléculaire et à créer, par une sorte d'intuition, de nouvelles molécules à l'aide de celles que l'on connaît déjà. La formation artificielle d'une multitude de combinaisons, la synthèse de tant de composés organiques que la nature seule semblait avoir le privilége de former, en un mot la plupart des découvertes chimiques qui ont enrichi la science et le monde depuis vingt ans, sont fondées sur cette méthode inductive la plus efficace et la seule rationnelle dans les sciences. Je n'en veux citer qu'un exemple entre beaucoup d'autres.

Un hasard heureux a amené la découverte de cette brillante matière d'un pourpre éclatant, qui est connue sous le nom de fuchsine ou de rosaniline. L'analyse en détermine la composition, de savantes recherches en fixent la structure moléculaire. Aussitôt on apprend à la modifier, à multiplier le nombre de ses dérivés, à varier les sources de leur production, et de l'étude

attentive de toutes ses réactions sort une pléiade de matières analogues dont les couleurs diverses rivalisent en éclat avec les teintes les plus riches de l'arc-en-ciel. C'est une industrie nouvelle et puissante déjà qui est sortie de tous ces travaux et dont la théorie a suivi pas à pas et dirigé la féconde évolution. Dans cet ordre de travaux, la science a remporté récemment un de ses plus éclatants triomphes. Elle a réussi à former de toutes pièces la matière colorante de la garance, l'alizarine. Par une ingénieuse combinaison de réactions, et par des raisonnements théoriques plus ingénieux encore, MM. Graebe et Liebermann ont réussi à obtenir ce corps par voie de synthèse, à l'aide de l'anthracène, un des nombreux corps que l'on retire aujourd'hui du goudron de houille, la source impure de tant de merveilles. Voilà une découverte qui est sorti des entrailles de la science et de la science la plus abstraite, confirmant des idées préconçues sur les relations de composition et de structure atomique entre l'anthracène, l'alizarine et les termes intermédiaires. Et ce ne sera pas le dernier fruit de ce beau développement de la chimie. Les conceptions futures sur la structure intime des composés organiques complexes seront autant de jalons pour de nouvelles synthèses, et les hypothèses rigoureusement déduites des principes acquis seront fécondées par les applications les plus heureuses.

Les matières sucrées, les alcaloïdes, d'autres corps complexes, dont on étudie activement les propriétés et les transformations diverses, dans le but d'en déduire la constitution moléculaire, toutes ces matières pourront être reproduites artificiellement dès que ce travail préparatoire si difficile, et qui semble souvent si ingrat, sera suffisamment avancé. Un si beau programme justifie les grands efforts qui sont faits, de nos jours, dans cette direction. Découvrir, analyser, étudier, classer, reproduire artificiellement tant de corps divers, en étudier la structure intime, en indiquer les applications utiles ; surprendre, en un mot, les secrets de la nature et l'imiter, sinon dans ses procédés, du moins dans quelques-unes de ses productions, tel est le noble but de la science contemporaine. Elle ne pourra l'atteindre que par les voies sûres, mais lentes, que nous venons d'indiquer : l'expérience guidée par la théorie. En chimie, du

moins, l'empirisme a fait son temps : les problèmes, posés nettement, veulent être abordés de front, et désormais les conquêtes raisonnées de l'expérience ne laisseront qu'une place de plus en plus amoindrie aux trouvailles fortuites et aux surprises du creuset. Arrière donc les détracteurs de la théorie qui vont en quête de découvertes qu'ils ne savent ni prévoir ni préparer : ils moissonnent où il n'ont pas semé. Mais vous, travailleurs courageux, qui tracez méthodiquement vos sillons, je vous félicite. Vous pourrez rencontrer des déceptions, mais votre ouvrage sera fructueux et les biens que vous amassez seront le vrai trésor de la science.

M. Wurtz expose ensuite les rapports nécessaires qui existent entre la physique et la chimie, la loi très-simple de Dulong et Petit qui lie les poids des atomes aux chaleurs spécifiques, le mode d'action de la chaleur sur les atomes, enfin la chimie du soleil et des étoiles.

Nous regrettons que le défaut d'espace ne nous permette pas de reproduire en entier ce remarquable discours où la pensée de la chimie moderne et de l'avenir de cette science est si bien exprimée.

SOCIÉTÉ DES AMIS DES SCIENCES.

Quinzième séance publique annuelle tenue le 27 mai 1874, à la Sorbonne, sous la présidence de M. Dumas.

Le président, après avoir ouvert la séance, a donné la parole à M. F. Boudet, secrétaire de la Société, pour rendre compte de la gestion du conseil d'administration pendant l'exercice de 1873.

Après M. Boudet, le docteur Cosson, membre de l'Institut, a lu une notice sur la vie et les travaux de M. Henri Lecoq, membre correspondant de l'Académie des sciences, l'un des plus généreux bienfaiteurs de la Société.

M. Bouty, professeur de physique et de chimie au lycée de

Reims, a terminé la séance par une conférence sur le magnétisme.

M. Boudet, dans son compte rendu, a rappelé les brillantes séances que la Société a tenues à la Sorbonne depuis 1862 jusqu'en 1872, et félicite l'assemblée d'avoir pu, cette année, se réunir de nouveau sous ses voûtes hospitalières.

Il a ensuite rendu hommage à la haute sagesse, à l'habileté prudente, au dévouement sans réserve avec lesquels le maréchal Vaillant, appelé dès 1858, à remplacer Thenard à la présidence de la Société, a, pendant quinze ans, inspiré ses actes, dirigé ses travaux et assuré le développement de ses ressources, qu'il a voulu augmenter encore en lui laissant par testament une somme de 10,000 francs.

Ce legs n'est pas le seul que la Société ait recueilli en 1873; A l'exemple de Fourneyron et de Poisat, M. Henri Lecoq, correspondant de l'Institut, ancien pharmacien et professeur à Clermont-Ferrand, a voulu consacrer une partie de sa grande fortune au soulagement des savants malheureux, et a légué 10,000 francs à l'œuvre de Thenard. Le montant des souscriptions annuelles que la Société a perçues en 1873, réuni aux 20,000 francs qui lui ont été légués, a élevé le chiffre de son capital placé à la somme de 438,876 francs, et celui de ses rentes annuelles à 21,157 francs, malgré la dépense de 31,000 francs qu'elle a dû faire pour le service des secours pendant le dernier exercice, et ses frais généraux.

Nous regrettons de ne pouvoir publier intégralement le compte rendu de notre collègue M. Boudet; nous voulons au moins en citer les passages suivants :

« Poursuivons notre but, sans relâche, par une propagande toujours active; et par nos persévérants efforts mettons-nous en mesure de faire face aux événements inévitables, et aux grandes infortunes qui, pour avoir été épargnées, depuis longues années, à la nombreuse famille des savants, ne doivent pas moins être l'objet de notre prévoyante sollicitude.

« L'année qui vient de s'écouler nous donne, hélas, d'assez frappants exemples de catastrophes imprévues !

« Un jeune savant, plein d'avenir, élève distingué de l'École normale supérieure, docteur ès sciences mathématiques, auteur

d'une thèse remarquable sur le mouvement des projectiles dans l'air, en calculant l'influence de la rotation de la terre et de toutes les causes qui peuvent le troubler, venait d'être nommé professeur de première classe au collége Rollin, après avoir honorablement parcouru tous les degrés de l'enseignement des mathématiques dans les lycées de Caen, d'Auch, d'Agen, de Brest, d'Alger, de Lorient et de Versailles, lorsque, victime de son dévouement à ses devoirs, il a trouvé, le 17 juillet dernier, une mort affreuse dans ce terrible incendie de la rue Monge, qui a porté la désolation dans tant de familles. Vers la fin de ce jour fatal, voulant consacrer sa soirée à préparer sa leçon du lendemain, il avait quitté à la campagne, chez sa belle-mère, sa jeune femme qui, depuis deux jours seulement, lui avait fait connaître les joies de la paternité, et quelques heures plus tard il laissait une veuve et une orpheline sans fortune et sans droit aucun à une pension universitaire. Du moins, comme s'il avait eu le pressentiment de sa fin prématurée, il avait eu la salutaire pensée de souscrire une assurance de 25,000 francs sur sa vie.

« C'est là l'unique patrimoine qui reste à sa jeune famille, avec ses titres scientifiques; et encore, voyez quelle fatalité semblait poursuivre ce malheureux jeune homme! un mémoire important, développement remarquable du sujet qu'il avait traité dans sa thèse de doctorat, présenté par lui à l'Académie des sciences, avait été confié à notre savant collègue M. Bertrand, pour qu'il en fît l'objet d'un rapport. Ce rapport était achevé; le rapporteur concluait en demandant l'approbation de l'Académie, M. Bertrand n'avait qu'à le lire en séance publique, et les droits de la famille Gautier aux bienfaits de notre Société étaient désormais assurés; mais rapport et mémoire devaient disparaître, avec les papiers de M. Bertrand, au milieu des flammes allumées par la Commune. Grâce à Dieu, M. Bertrand survivait aux désastres de sa maison; il s'est souvenu de l'infortuné professeur, et, sur sa demande et son haut témoignage, le conseil de notre Société a voté un secours annuel de 1,200 francs en faveur de Mme Gauthier, malheureuse et digne fille du savant géomètre Wantzel, enlevé lui-même, jeune encore, aux sciences mathématiques,

aux brillantes espérances que donnaient ses premiers travaux et à l'affection profonde de ses camarades et de ses maîtres.

« Où trouver un exemple plus saisissant des vicissitudes de la vie des savants, des extrémités douloureuses où ils peuvent être réduits, eux ou leurs familles, lorsque la maladie, les infirmités ou la mort les arrêtent dans leur laborieuse carrière, et s'ils n'ont pas su, par une judicieuse prévoyance, préparer dès longtemps des ressources à leurs femmes et à leurs enfants par l'assurance sur la vie?

« Ah! je m'empare de ces infortunes et des enseignements qui en ressortent, et je m'adresse à vous pour vous avertir, vous professeurs de nos lycées et de nos écoles, et vous aussi, jeunes émules pleins d'ardeur pour la science, qui en affrontez avec courage les rudes labeurs, qui en rêvez les luttes brillantes, les succès éclatants et les hautes positions ; le malheureux Gautier ne vous a-t-il pas donné un grand exemple des épreuves auxquelles vous êtes exposés et de la prévoyance qui peut les conjurer ou les adoucir?

« S'il ne s'était pas assuré pour une somme de 25,000 francs qui a été réalisée par sa veuve, quelles ressources seraient restées à cette jeune mère et à sa fille?

« Honorons sa prudence, rendons ce juste hommage à sa mémoire, qu'il a bien compris tous les devoirs du père de famille, et faisons des vœux pour qu'il serve de modèle à tous ceux qui s'engagent, sans fortune, dans la noble carrière des sciences, qui est plus séduisante que sûre, et qui avait bien besoin de cette Société de secours, qu'une de ses plus grandes illustrations a instituée pour réparer ses désastres. »

VARIÉTÉS.

Culture des cinchona dans le Bengale. — Tous les essais tentés pour la culture des *cinchona* dans les provinces nord-ouest du Bengale ont donné de mauvais résultats. Ce n'est pas qu'on ait éprouvé des difficultés à les faire germer, mais dès qu'on les abandonne en plein air, ils sont détruits

par la gelée, même lorsqu'ils ont atteint une hauteur de 4 pieds et demi à 6 pieds. On a essayé la culture des *cinchona* dans toutes sortes de localités et dans les conditions les plus variées, de l'altitude de 2,500 pieds à celle de 6,500 et à toutes les altitudes intermédiaires; mais toujours la même cause a déterminé la mort des plantes. Aussi le gouvernement des Indes anglaises a-t-il décidé qu'il ne continuerait plus des expériences aussi onéreuses. (*Indian medical Gazette; The medical Press and circular*, 27 mai 1874.)

L'Atisine. — Le Dr Broughton, chimiste du gouvernement pour l'étude des quinquinas, a retiré des tubercules de l'*Atéos*, *Aconitum heterophyllum*, un nouvel alcaloïde auquel il a donné le nom d'*Atisine*. Ce corps existe dans la plante en très-petite proportion, et s'obtient très-facilement à l'état de chlorhydrate. L'*Atéos* est très-estimé dans la médecine indigène comme fébrifuge, et il sera intéressant de s'assurer si ses propriétés résident dans l'alcaloïde. Des expériences ont été instituées dans ce sens et seront prochainement publiées. (*Indian medical Gazette; The medical Press and circular*, 27 mai 1874.)

Moyen d'enlever l'odeur de l'huile de coco. — On ajoute à une livre d'huile de coco une once de noir d'os récemment préparé et une demi-once de magnésie calcinée; on laisse pendant trois jours dans un lieu chaud, en ayant soin d'agiter fréquemment, puis on laisse déposer ou l'on filtre à travers le papier dans un entonnoir à double paroi garni d'eau chaude. Il est nécessaire, pendant le contact avec le noir d'os, de tenir la température assez élevée pour que l'huile de coco reste à l'état liquide. (*Druggists circular; Journal of applied science*, p. 183, septembre 1874.) L. S.

Empoisonnement par l'atropine (1). — Dans ce cas, survenu à Vicence, un jeune malade prit à l'intérieur d'un collyre

---

(1) *Gaz. med. ital. prov. veneta. Répertoire médical de médecine et de chirurgie.*

au sulfate d'atropine, croyant prendre de l'iodure de potassium. La cause de l'erreur provenait du pharmacien qui avait répété la prescription sans avis du médecin; la dose d'atropine était de 4 centigrammes. Mais dès que l'erreur fut reconnue, on s'empressa de se rendre à l'officine; le pharmacien n'hésita pas un instant à prendre avec lui 8 grammes de laudanum liquide de Sydenham, qu'il fit avaler d'un seul coup au malade dans un demi-verre de rhum. Les symptômes toxiques s'étaient déclarés néanmoins dans toute leur intensité, quand les médecins appelés pratiquèrent des injections hypodermiques de morphine et administrèrent des lavements opiacés. Au bout de cinq heures, le danger était passé et le lendemain le malade sortait de chez lui parfaitement guéri.

Empoisonnement par le sirop de chloral. — Le journal *Lancet* rapporte que récemment une jeune fille a failli être victime de l'emploi du sirop de chloral. Elle en avait absorbé, pour calmer un mal de dents, environ sept petites cuillerées représentant plus de 4 grammes de chloral. Le médecin la trouva plongée dans un état de coma profond. Après lui avoir aspergé le visage avec de l'eau froide, il la fit vomir. La malade revint peu à peu à elle, mais elle resta longtemps avant de reprendre complétement connaissance. Il importe que ce médicament, dont l'emploi devient considérable, ne soit délivré par les pharmaciens que sur la prescription d'un médecin.

De la présence de la strychnine dans la santonine (1). — C'est là malheureusement un fait qui s'est rencontré fréquemment déjà. Plusieurs auteurs allemands ont communiqué des cas d'empoisonnement dus à cette cause, et en Angleterre ce fait n'est pas rare. Il ne peut être question de falsification de la santonine par la strychnine, mais grâce à la ressemblance approximative des cristaux de ces deux substances, il n'est malheureusement que trop facile que, dans les drogueries, on réunisse un paquet d'une de ces substances à la provision de

(1) *Pharmaceutische central Halle. Répertoire médical de médecine et de chirurgie.*

l'autre. De là, la nécessité d'examiner toute santonine provenant du commerce. On commence par secouer vivement la santonine dans le vase qui la contient, puis on en met dans une éprouvette environ 2 grammes, sur lesquels on verse 6 grammes d'eau distillée. Après avoir laissé reposer quelques minutes, on secoue plusieurs fois et l'on filtre la solution. On ajoute ensuite au liquide filtré de 1 à 2 grammes d'une solution concentrée à froid d'acide picrique, qui ne doit produire ni trouble ni précipité, phénomènes qui indiqueraient la présence d'un alcaloïde, n'y eût-il que 1/1000 de strychnine dans la santonine. Quant à la santonine demeurée sur le filtre, on n'a qu'à la sécher pour l'ajouter à la provision.

Granules et pilules. — Un membre de la Société médicale du 9ᵉ arrondissement a assuré qu'un enfant ayant avalé une petite fiole de *granules de digitaline* n'en fut nullement incommodé. On comprend dans quelle anxiété se trouvaient la famille et le médecin, mais l'enfant parut ne s'apercevoir de rien. A ce sujet, un autre membre s'est élevé avec force contre les granules et les pilules qui, préparés longtemps d'avance, finissent par durcir et traversent le tube digestif sans être dissous ou désagrégés. On a cité aussi des faits dans lesquels 80 pilules avaient été rendues, des granules avaient été trouvés dans les selles tels qu'ils avaient été pris. Il importe d'ajouter à ces faits l'incertitude de la préparation des granules.

Les médecins sont, du reste, convaincus aujourd'hui qu'on doit renoncer à ces préparations faites d'avance et que les solutions, soit aqueuses, soit alcooliques, ou les sirops, sont les meilleurs modes d'administration des médicaments, lorsqu'on veut être sûr de leur action thérapeutique.

Conservation des raisins frais; par M. Charmeux. — On choisit une pièce située au premier étage et à l'abri de l'humidité, dans laquelle on place des échafauds à une distance de 80 centimètres les uns des autres, sur lesquels reposent des tablettes destinées à recevoir les grappes. La cueillette se fait le plus tard possible, par un temps couvert, mais beau. Les grappes sont

coupées avec un bout de sarment, ayant trois yeux sous la grappe et deux au-dessus. On ôte les feuilles, et l'on transporte les grappes au fruitier. Chaque sarment est de suite plongé par le gros bout dans une fiole allongée, de la contenance de 175 grammes d'eau. Dans cette eau, qui doit être mise dans la fiole depuis deux ou trois jours, on a placé une cuillerée à café de charbon de bois. Les fioles sont placées sur les tablettes. Les seules précautions à prendre ensuite sont de ne pas les remuer, de les soustraire aux courants d'air et à la lumière, et de ne pas laisser la température du fruitier au-dessous de 1 à 2° centigrades. Dans les temps froids, on chauffe par des bouches amenant la chaleur d'une pièce voisine.

Depuis quelques années, M. Charmeux a substitué avec avantage à ces fioles des tuyaux métalliques; ils tiennent très-bien l'eau et sont plus économiques. Les précautions à prendre dans le fruitier sont d'ailleurs les mêmes que lorsqu'on emploie des fioles en verre.

(*Culture du chasselas à Thomery*. Librairie Masson, *Journal de l'agriculture*.

Dans sa séance publique annuelle du mois de mai dernier, la Société de médecine, chirurgie et pharmacie de Toulouse a décerné une médaille d'or à MM. Lepage et Patrouillard pharmaciens à Gisors, pour leur mémoire envoyé au concours de l'année 1873, en réponse à cette question : « *De la pureté des médicaments chimiques; indiquer les moyens d'essai les plus sûrs et les plus faciles.* »

Examen des élèves stagiaires. — La Société de prévoyance des pharmaciens de la Seine a institué un examen pratique à faire subir aux élèves stagiaires en pharmacie, pour l'obtention d'un certificat d'aptitude.

Pour être admis à subir cet examen, l'élève devra justifier de deux années de stage officinal légalement constatées et être muni soit du diplôme de bachelier ès lettres ou ès sciences, soit du certificat de grammaire.

Cet examen comprendra :

1° Une épreuve orale;

2° La reconnaissance de trente substances usuellement employées;

3° Trois manipulations pharmaceutiques.

Sont maintenus dans leurs fonctions de suppléants près les Écoles préparatoires de médecine et de pharmacie ci-après désignées :

M. Deschamps, suppléant de chimie, de pharmacie et d'histoire naturelle à l'École d'Alger.

M. Segard, suppléant de pharmacie à l'École d'Arras.

M. Faivre, suppléant de thérapeutique et matière médicale à l'École de Besançon.

M. Charbonnier, suppléant de chimie et de pharmacie à l'École de Caen.

M. Giraud, suppléant de chimie et de pharmacie à l'École de Dijon.

M. Giroud, suppléant de chimie et de pharmacie à l'École de Grenoble.

M. Ditte est nommé professeur de physique à la Faculté des sciences de Caen.

M. le professeur Roux, pharmacien en chef de la marine, à Rochefort, est élu membre correspondant de l'Académie de médecine dans la section de physique, chimie et pharmacie.

M. Peyremol, pharmacien professeur de la marine est nommé officier de la Légion d'honneur et officier d'Académie.

M. Coutance, pharmacien professeur de la marine, est nommé officier d'Académie.

M. Louvière, pharmacien de 3e classe de la marine est nommé chevalier de la Légion d'honneur.

M. Fontaine, pharmacien en chef de la marine à Toulon, est nommé officier de l'instruction publique.

MM. Ceisson et Ulrich, pharmaciens-majors de 2e classe sont nommés au grade de chevalier de la Légion d'honneur.

MM. Pellat, Margottet, Chamberian, Duter, Hurion et Gusse, sont jugés dignes du titre d'agrégé de physique de l'Université.

BIBLIOGRAPHIE.

Chez J.-B. Baillière et fils, rue Hautefeuille, 19

Des principaux champignons comestibles et vénéneux de la flore limousine suivi d'un précis des moyens à employer dans les cas d'empoisonnement par les champignons ; par Adrien TARRADE, pharmacien, 2e édition revue et augmentée. Paris, 1874, 1 vol. in-12 de 138 pages. 4 fr.

Ce livre comprend des généralités sur les champignons, les moyens propres à prévenir les empoisonnements, les expériences de Frédéric Gérard, la description des principaux champignons comestibles et vénéneux et six planches chromolithographiées.

REVUE DES TRAVAUX DE PHARMACIE
PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

Sur les différents camphres, et en particulier sur le camphre de Nghaï; par M. MM. D. HANBURY, SYDNEY PLOWMAN et F. A. FLUCKIGER (1). — Sous le nom de Nghaï, M. Natalis Rondot (2) a pour la première fois signalé une es-

(1) *Neues Repert. f. Pharm.*, 1874, p. 321, d'après *Pharmac. Journ.*

(2) *Etude pratique du commerce d'exportation de la Chine*, Paris 1848, p. 34.

pèce de camphre d'une valeur dix fois plus grande que celle du camphre ordinaire du Japon ou de Formose. Ce camphre est extrait du *Blumea balsamifera* D. C., plante de la famille des Composées que l'on rencontre abondamment dans l'Archipel et dans l'Inde.

Ce camphre encore impur est en grains blancs, cristallins, d'une transparence assez parfaite en tables de 1 centimètre d'épaisseur. Son odeur rappelle celle de l'absinthe; mais dans son parfait état de pureté, il a l'odeur du camphre ordinaire. Il sert aux usages médicaux; de plus, il est d'un grand emploi dans la fabrication de l'encre de Chine. De Canton on en exporte chaque année pour une valeur de 15,000 dollars à Shangaï et à Ningpo, et de là aux fabriques d'encre de Weichau et de divers autres lieux.

D'après M. Sydney Plowman, le camphre de Nghaï pur possède une odeur plus faible que celle du camphre du Japon; cette odeur ne rappelle point celle du poivre comme celle du camphre du Dryobalanops. Le camphre de Nghaï est aussi plus dur et plus fragile que le camphre ordinaire. Conservé dans un bocal de verre, celui-ci se tapisse bientôt de beaux cristaux, mais l'examen microscopique de ces cristaux imparfaits n'a pas encore conduit à la connaissance exacte de leurs formes cristallines.

Dans le vide, à la température de 12° C. :

Le camphre du Dryobalanops donne des vapeurs d'une tension =	2 millim.
— de Nghaï.	2,8
— ordinaire du Japon.	4,5

La densité et les points de fusion sont également distincts :

	Densités.	Points de fusion.
Camphre commun.	0,995	177° C.
Camphre du Dryobalanops. . . .	1,011	206°
Camphre de Nghaï.	1,020	204°

Le camphre ordinaire, soumis à l'action du chlore humide ou sec, se liquéfie promptement; le camphre de Nghaï n'est attaqué que lentement, et le camphre de Dryobanalops résiste presque complétement. Traité à chaud par l'acide azotique (D = 1,42), le camphre de Nghaï se dissout; après une heure de contact,

l'addition de l'eau sépare de la dissolution un précipité blanc qui a les qualités du camphre ordinaire.

Le camphre de Nghaï a la composition du camphre de Bornéo ou Bornéol $C^{20}H^{18}O^2$, dit encore camphre du *Dryobalanops camphora* (Colebroocke) ou *Dryobalanops aromatica* (Gaertn.).

M. Flückiger a reconnu que les cristaux du camphre de Nghaï sont sans action sur la lumière polarisée ; ils appartiennent donc, comme ceux de Bornéol examinés par M. Des Cloiseaux (1), au système régulier. De plus, le camphre de Nghaï exerce sur le plan de la lumière polarisée circulairement une déviation à gauche égale à celle du camphre du *Dryobalanops*, mais de sens contraire, puisque ce dernier dévie à droite. M. Flückiger conclut que le camphre de Nghaï est probablement identique au camphre de garance isolé par M. Jeanjean.

M. Chautard (2), en soumettant l'essence du *Chrysanthemum parthenium* P. à l'action de l'acide azotique, a obtenu un camphre $C^{20}H^{16}O^2$, qui dévie à gauche et semble identique à celui que l'on prépare en soumettant le camphre de Nghaï ou le camphre de garance à l'action de l'acide azotique affaibli.

Sur le kumys ou koumis (3). — A Trautmansdorf, en Autriche, on prépare le kumys dans des cuves coniques en bois, de 2 à 3 pieds de hauteur, recouvertes d'une toile blanche et dans lesquelles plonge un agitateur. Après chaque traite, on y apporte le lait encore chaud des juments, et on l'agite sept ou huit fois pendant les premières vingt-quatre heures ; après quoi on l'enferme dans des bouteilles solidement ficelées où la fermentation continue. L'agent de cette fermentation est du kumys de plusieurs jours à plusieurs semaines ; on emploie celui-ci dans la proportion d'une partie pour 6 ou 7 parties de lait frais de jument, suivant qu'on juge le produit plus ou moins actif. Au moment où le kumys est mis en bouteilles, il est peu chargé de gaz, il a une légère odeur qui lui est spéciale, et une saveur douce, tandis que le

(1) *Comptes rendus*, t. LXX, p. 1209.

(2) Ce recueil, 3e série, 1863, t. XLIV, p. 24.

(3) *Zeitschrift d. allg. Osterr. Apotheker-Vereines*, 10 mars 1874.

kumys qui est en bouteilles depuis quatre ou cinq jours est beaucoup plus mousseux, sa saveur est à la fois douce et acide, son bouquet assez agréable; il excite dans les fosses nasales la sensation bien connue que produisent les vins mousseux. L'agitation et le transport en chemin de fer activent la fermentation; aussi le kumys de trois jours qui arrive à Vienne est aussi chargé de gaz que celui de quatre jours qui n'a pas quitté la campagne. La fermentation se fait à une température à peu près régulière de 12° C.

Au printemps de 1873, l'établissement comptait quatorze juments tartares, quatorze poulains et un étalon; trente nouvelles juments tartares sont venues accroître ce troupeau. Le lait des juments a l'aspect du lait de vache additionné d'eau, il a une teinte bleue; sa saveur est douce et sucrée. Chaque jument en bon état peut donner près de 3 litres de lait chaque jour.

Le kumys est la boisson ordinaire des Tartares pendant les mois d'été; on sait qu'ils en faisaient usage au XIII° siècle. Il présente l'aspect du lait étendu d'eau, sa saveur douce indique que tout le sucre du lait a été transformé par la fermentation en sucre de raisin; le vieux kumys qui sert de ferment est très-propre à déterminer la fermentation alcoolique.

Le lait le plus propre à cette fabrication doit être pauvre en caséine et en matières grasses, et très-riche en sucre de lait. Les laits de jument, d'ânesse et de renne sont préférables à tous les autres.

M. Stalberg a fait l'analyse d'un kumys de deux jours fabriqué au mois de juin avec du lait de jument des steppes de Kirgis (1).

Alcool	1,65	
Matière grasse	2,05	6,80 p. 100 de matières fixes.
Sucre de lait	2,20	
Acide lactique	1,15	
Caséine très-divisée	1,12	
Sels	0,28	
Acide carbonique	0,75	

(1) Du kumys, préparé à Paris avec du lait de vache additionné de sucre de lait, contenait 35gr,5 de sucre de lait, 6gr,72 de sels minéraux anhydres;

Du kumys, préparé au mois de septembre et conservé pendant cinq mois dans la glace, contenait :

Acide carbonique	1,86 p. 100.	
Alcool	3,23 —	
Matière grasse	1,05	5,14 de matières fixes p. 100.
Acides lactique et succinique, glycérine	2,92	
Caséine et sels	1,21	

En Saxe, à Bad Ottenstein, il y a une fabrique de kumys; on en fait aussi à Davos dans le canton des Grisons (Suisse). Ce dernier a donné à l'analyse, pour 100 parties :

Alcool	3,622
Acide lactique	0,256
Sucre	2,376
Albuminose	2,099
Beurre	2,008
Sels minéraux	0,574
Acide carbonique	1,997

Le kumys suisse semble du lait de vache écrémé, additionné de sucre et soumis à la fermentation au moyen de la levûre de bière.

Acide cinnamique. Sa présence dans le thé de la Chine; par M. H. WEPPEN (1). — L'auteur préparait de la caféine avec 5 kilogrammes de thé Bohea, mélange de feuilles entières et brisées de dimensions variées. Le procédé mis en usage était celui que recommande M. Wittstein. Le thé, réduit en poudre grossière, puis mélangé à la chaux, avait été traité dans la cucurbite d'un alambic par de l'alcool à 80 p. 100. L'extrait alcoolique fut repris par l'eau ; la matière résineuse déposée, le liquide alcoolique fut concentré et abandonné au repos dans un milieu froid. Au lieu de déposer des cristaux de caféine en longues aiguilles, cet extrait se prit en une bouillie d'aspect cristallin.

La liqueur mère ayant été séparée en grande partie par fil-

---

il laissait 79gr,83 de résidu sec par kilogramme. Ce kumys est tellement chargé d'acide carbonique qu'il fait éclater fréquemment les bouteilles très-fortes qui le renferment. C. M.

(1) *Archiv. der Pharm.*, juill. 1874, p. 9.

tration, le résidu fut lavé avec une petite quantité d'alcool froid, puis dissous à chaud dans un assez grand volume d'eau bouillante, avec addition de noir animal. Le liquide filtré bouillant, se prit de nouveau en masse cristalline pendant le refroidissement. Celle-ci fut purifiée par plusieurs cristallisations dans l'eau bouillante ; finalement, il resta 5 grammes d'une poudre blanche, cristalline, brillante, non azotée, ne donnant pas avec le chlore et l'ammoniaque la réaction caractéristique de la caféine et ne contenant pas de substance minérale.

Dissous dans l'eau, ces cristaux lui communiquent une réaction franchement acide ; ils fondent vers 135°. Leur solution, exactement saturée par l'ammoniaque, donne un précipité dans les solutions de perchlorure de fer. Soumis à l'action des agents oxydants (acide sulfurique et bichromate de potasse), ils donnent une odeur d'essence d'amandes amères. Ces caractères sont ceux de l'acide cinnamique.

L'auteur s'est assuré que le thé dont il s'était servi n'avait pas été parfumé avec quelques substances chargées naturellement d'acide cinnamique (styrax). Il n'a d'ailleurs obtenu qu'une trace de caféine ; aussi se demande-t-il si le thé qu'il a expérimenté, malgré sa belle apparence, ne serait pas un spécimen de l'habileté des Chinois à frauder le thé qu'ils livrent au commerce, au point d'y substituer totalement des herbes étrangères.

C. Méhu.

REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE
PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

Recherche qualitative et dosage de l'acide hypochloreux en présence du chlore, de l'acide chloreux et de l'acide chlorique; par M. Wolters (1). — Lorsqu'on agite du mercure dans une solution aqueuse d'acide hypochloreux, on obtient de l'oxychlorure jaunâtre $(HgCl^2)2 + HgO$; le

(1) *Journal für praktische Chemie*, 1873.

chlore dans les mêmes conditions donne, au contraire, un produit brunâtre $HgCl^2 + 2HgO$. Si la liqueur contient beaucoup de chlore et une petite quantité d'acide hypochloreux, la réaction est incertaine et il devient alors nécessaire de décomposer l'oxychlorure par un acide, filtrer et rechercher l'acide hypochloreux avec le mercure dans le liquide filtré. Les hypochlorites en contact avec le mercure produisent de l'oxyde jaune qui devient peu à peu rougeâtre, comme l'indique l'équation suivante :

$$CaOCl^2 + Hg = CaCl^2 + HgO.$$

Les chlorites et les chlorates n'exercent aucune action sur le mercure.

Ces réactions servent de base à la nouvelle méthode proposée par l'auteur pour doser l'acide hypochloreux et le chlore actif du *chlorure de chaux*, même en présence du chlore libre, des chlorites et des chlorates. Il suffit pour cela d'agiter avec du mercure pendant cinq minutes le liquide dans lequel ces substances sont dissoutes. L'acide hypochloreux et ses sels sont décomposés, l'oxyde de mercure qui s'est formé se dissout dans l'acide chlorhydrique et peut être dosé dans la solution filtrée. Le poids du mercure trouvé dans cette solution permet de calculer la quantité d'acide hypochloreux, puisqu'un atome de mercure correspond à deux molécules d'acide hypochloreux ou à deux atomes de chlore actif dans le *chlorure de chaux*. Le chlore libre, suivant l'auteur, n'apporte aucun trouble dans l'application de ce procédé, parce que le protochlorure de mercure auquel il donne naissance ne se dissout pas dans l'acide chlorhydrique. Les chlorites et les chlorates n'exercent aucune action sur le mercure, mais si l'on ajoute au mélange de l'acide chlorhydrique, ils produisent aussi du protochlorure insoluble. On peut donc utiliser cette méthode pour doser ces sels et pour les séparer de l'acide hypochloreux et du chlore actif du chlorure de chaux.

L'auteur a publié plusieurs analyses qui semblent démontrer l'exactitude de cette méthode.

Sur l'acide oxyacétique ou glycolique; par M. FAHLBERG (1). — L'acide glycolique $C^2H^4O^3$ se présente en beaux cristaux déliquescents, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther; il fond à 78-79°, se volatilise à 100° avec la vapeur d'eau, se décompose vers 150°, et offre la plus grande analogie avec l'acide lactique. L'acide chlorhydrique le transforme en acide chloracétique :

$$C^2H^4O^3 + HCl = C^2H^3O^2Cl + H^2O.$$

Acide glycolique. Acide chlorhydrique. Acide chloracétique. Eau.

Traité par le chlorure d'acétyle, il donne de l'acide acétoglycolique et de l'acide chlorhydrique :

$$C^2H^4O^3 + C^2H^3OCl = C^4H^6O^4 + HCl.$$

Acide glycolique. Chlorure d'acétyle. Acide acéto-glycolique. Acide chlorhydrique.

L'acide chlorhydrique ne produit pas d'acide monochloracétique avec l'acide glycolique en opérant sur la solution aqueuse ou alcoolique. On sait cependant que M. Kékulé a obtenu l'acide bromacétique avec l'acide bromhydrique et l'acide glycolique.

En faisant agir deux molécules d'acide phosphorique sur l'acide glycolique cristallisé, il se forme à 120° du *chlorure d'acétyle*, mais à une température moins élevée on obtient du *chlorure d'oxacétyle*.

L'acide glycolique découvert en 1851 par MM. Socoloff et Strecker, en soumettant le glycol à l'action de l'acide azoteux, a été étudié par un grand nombre de chimistes, notamment par MM. Dessaignes, Wurtz, Kékulé, Heintz, Perkin et Duppa, Cloez, etc. On l'a obtenu aussi : 1° en traitant l'acide benzoglycolique par de l'eau acidulée par l'acide sulfurique; 2° en chauffant à 180° l'acide tartronique; 3° en attaquant le glycol ordinaire par l'acide azotique faible; 4° en décomposant le chloracétate d'argent ou le bromacétate d'argent par l'acide sulfhydrique; 5° en transformant l'acide oxalique (Schulze) par l'hydrogène naissant en acides glyoxylique et glycolique;

(1) *Journal für praktische Chemie*, 1873, p. 329.

6° en le retirant des eaux mères de la fabrication du fulminate de mercure, enfin par d'autres réactions.

L'acide glycolique obtenu par ces divers procédés présente des caractères physiques variables; généralement il cristallise, mais lorsqu'on le prépare avec les acides chloracétique et hippurique, ou bien quand on l'extrait des eaux mères de la fabrication du fulminate de mercure, il est incristallisable, ou cristallise difficilement, ce qui a fait supposer que ces divers produits sont des modifications isomériques de l'acide glycolique.

M. Fahlberg a fait l'étude des deux états isomériques de l'acide glycolique annoncés par quelques chimistes; il en a examiné les propriétés avec soin afin de s'assurer s'ils présentent réellement une isomérie chimique. Il a préparé le glycolate de chaux avec l'eau mère du fulminate de mercure, en séparant le mercure par l'acide sulfhydrique, filtrant la liqueur et la traitant par un lait de chaux en excès. Le glyoxylate de chaux basique se précipite, tandis que le glycolate de chaux reste dissous. On décompose le glyoxylate de chaux en oxalate et en glycolate au moyen d'un courant de vapeur, on précipite la chaux en excès dans le liquide filtré par un courant d'acide carbonique et l'on concentre la liqueur; en y ajoutant ensuite de l'alcool, le glycolate se précipite, enfin on l'exprime et on le lave avec de l'alcool pour le purifier.

La solution aqueuse de glycolate de chaux cristallise en aiguilles brillantes et dures. Si l'évaporation est poussée trop loin, il se dépose un autre sel qui diffère du premier par la forme cristalline. La différence tient à ce que le premier produit contient deux molécules d'eau, tandis que le second est anhydre. Le sel hydraté, $(C^2H^3O^3)^2Ca,2H^2O$, est soluble dans 19 parties d'eau à 100° et dans 80 parties d'eau à 15°.

L'acide glycolique obtenu en oxydant l'alcool par l'acide azotique ou en le dérivant de l'acide oxalique au moyen de l'hydrogène naissant donne également un sel hydraté et un autre anhydre identiques à ceux qu'on vient d'indiquer.

L'auteur a isolé l'acide glycolique en décomposant le glycolate de plomb par l'acide sulfhydrique; il cristallise dans le vide en aiguilles disposées sous forme d'étoiles. Dissous dans l'éther, il se dépose en lamelles anhydres, fusibles à 80°. Lorsque

l'éther contient un peu d'alcool, cet acide ne cristallise pas et forme de l'éther glycolique. Quand il est pur, il n'est pas déliquescent.

L'acide obtenu avec le monochloracétate d'argent est déliquescent. Avec le monochloracétate de potasse, au contraire, il cristallise.

Si l'on chauffe l'acide glycolique il se convertit en anhydride glycolique; c'est une poudre blanche insoluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther. On obtient plus facilement l'acide anhydre en l'exposant sous une cloche aux vapeurs de l'acide sulfurique anhydre. L'analyse élémentaire a démontré que la composition de ce corps est représentée par la formule $(C^2H^3O^2)^2O$. Suivant M. Fahlberg, la formation de l'anhydride, qui empêche la cristallisation de l'acide glycolique, serait la cause des diverses opinions qui ont été émises sur la déliquescence et la cristallisation de cet acide. L'acide glycolique anhydre fond à 128-130°; si l'on chauffe encore, le point de fusion peut s'élever à 180° par suite de la formation de glycolide. La perte d'une molécule d'eau élève le point de fusion de 50°.

L'auteur a préparé le *glycolate de plomb neutre* $(C^2H^3O^3)^2Pb$, en beaux cristaux monocliniques, transparents, le *glycolate de zinc* $(C^2H^3O^3)^2Zn + 2H^2O$, en aiguilles mamelonnées, le *glycolate de cuivre* $(C^2H^3O^3)^2Cu$, en cristaux bleus, solubles dans 134 parties d'eau froide, plus solubles dans l'eau bouillante, le *glycolate d'éthyle* $(C^2H^3O^3)^2C^2H^5$, liquide, incolore, bouillant à 150°.

Il résulte de l'intéressant travail de M. Fahlberg que l'acide glycolique préparé par les divers procédés employés par les chimistes, cristallise toujours lorsqu'il est pur et donne toujours le même anhydride, les mêmes sels et le même éther.

Action du soufre sur le carbonate de chaux; par M. le professeur EGIDIO POLLACCI (1). — Dans un travail publié dans ce recueil, t. XI, p. 219, M. Marès a admis que le soufre, en présence des matières organiques du sol, se transforme d'abord en acide sulfhydrique, puis, sous l'influence de

(1) *Gazzetta chimica italiana.*

l'air et des corps poreux, en acide sulfurique et enfin en sulfate de chaux. M. Pollacci pense, au contraire, que le soufre, en contact avec le carbonate de chaux, passe très-facilement à l'état d'acide sulfurique et puis de sulfate de chaux, indépendamment des matières organiques, et sans se convertir préalablement en acide sulfhydrique. Cette affirmation s'appuie sur les expériences suivantes :

Le 4 juillet de l'année dernière, M. Pollacci a mêlé dans une capsule de verre du carbonate de chaux chimiquement pur et du soufre également pur, exempt d'acide sulfurique ; il a ajouté au mélange de l'eau distillée de manière à former une pâte assez molle qu'il a exposée au soleil, à la température d'environ 40° ; le lendemain, la masse desséchée fut lessivée avec de l'eau distillée, dépouillée d'acide carbonique, et l'on reconnut que la liqueur filtrée contenait une quantité notable de sulfate de chaux.

La lixiviation du mélange fut reprise et continuée jusqu'à ce qu'il ne se produisît plus de sulfate de chaux. Le résidu, c'est-à-dire le mélange humide de soufre et de carbonate de chaux, fut exposé de nouveau au soleil, desséché et lessivé. La liqueur contenait encore du sulfate de chaux. On continua cette expérience jusqu'au 30 juillet. Alors on ajouta à la solution aqueuse de sulfate de chaux le double de son volume d'alcool rectifié ; le liquide se troubla et laissa déposer 3gr,80 de cristaux brillants de sulfate de chaux.

Le 2 août suivant, M. Pollacci fit une nouvelle expérience à peu près dans les mêmes conditions, mais en recouvrant le vase de papier et sans lessiver la masse ; deux mois après, il observa à la surface du mélange une couche d'un aspect différent des autres couches, et qui était presque entièrement formé de sulfate de chaux.

L'auteur a constaté d'ailleurs que la présence des matières organiques accélère la formation du sulfate de chaux ; suivant lui, l'eau n'est pas décomposée, et il ne se produit pas d'acide sulfhydrique. L'oxydation du soufre serait directe, grâce à la porosité et à la présence du carbonate de chaux humide.

M. Pollacci rappelle à l'appui de son opinion l'analyse d'une

terre recueillie dans la province de Sienne et qui contenait, sur 100 parties, 55 de soufre et 33 de sulfate de chaux.

P.

Action du brome sur l'alizarine; par M. W. H. PERKIN (1). — L'alizarine pure, soumise à l'action du brome dissous dans le sulfure de carbone, se transforme en *alizarine bromée* ou bromalizarine, en même temps qu'il se dégage de l'acide bromhydrique. Pour obtenir de l'alizarine bromée pure, on chauffe dans un tube scellé 3 parties d'alizarine et 2 1/2 parties de brome, pendant quatre ou cinq heures, à une température de 180 à 190°. Quand la réaction est terminée, on ouvre le tube avec précaution; le gaz acide bromhydrique étant dégagé en grande partie, on verse le contenu du tube dans une capsule plate, et on laisse s'évaporer spontanément le sulfure de carbone et le brome en excès. On obtient ainsi une poudre de couleur orangée que l'on purifie par deux ou trois cristallisations dans l'acide acétique monohydraté. L'alizarine bromée est alors sous la forme d'aiguilles orangées ou d'un brun orangé, souvent groupées sous la forme d'aigrettes. Leur analyse élémentaire conduit à la formule.

$$C^{28}H^{7}BrO^{8}.$$

Chauffée doucement, l'alizarine bromée fond d'abord en un liquide brun, qui se solidifie en une masse cristalline par le refroidissement. A une plus haute température, elle donne des vapeurs de couleur orangée, qui semblent constituées par de la bromalizarine inaltérée.

L'alizarine bromée se dissout assez difficilement dans l'alcool; l'acide acétique glacial la dissout beaucoup plus aisément. L'hydrate de potassium la dissout en formant une liqueur bleue; sa dissolution dans l'ammoniaque ou le carbonate de soude est de couleur pourpre, absolument comme celle de l'alizarine pure. La solution d'alizarine bromée dans l'hydrate de potassium, examinée au spectroscope, donne les mêmes raies que l'alizarine.

---

(1) *Journal of the chemical Society*, mai 1874, p. 401.

Chauffée à 100° avec de l'ammoniaque, dans un tube scellé, l'alizarine bromée se transforme promptement en un corps azoté de couleur bleu indigo.

La *diacétobromalizarine* s'obtient en chauffant l'alizarine bromée dans des tubes scellés avec un grand excès d'anhydride acétique à une température de 140 à 150°; la dissolution s'effectue bientôt, et, après une ou deux heures de chauffe, la liqueur, abandonnée au refroidissement, se prend en une masse de cristaux jaunes, que l'on purifie par une nouvelle cristallisation dans l'acide acétique monohydraté. L'analyse avait donné des chiffres un peu inférieurs à ceux que la théorie indique pour la composition de la diacétobromalizarine, probablement parce que le produit retient avec ténacité une petite quantité d'acide acétique glacial. De nouvelles cristallisations dans le benzol ont donné des nombres exacts, qui correspondent à

$$C^{36}H^{11}BrO^{12} = C^{28}H^{5}Br(C^{4}H^{3}O^{2})^{2}O^{8},$$

Ce corps cristallise en aiguilles d'un jaune primevère disposées en rosaces, qui se dissolvent dans le benzol et l'acide acétique monohydraté; l'alcool et l'éther le dissolvent très-peu. Une solution alcoolique d'hydrate de potassium le transforme rapidement en bromalizarine. Une solution alcoolique d'ammoniaque donne une liqueur rouge; à chaud, cette liqueur devient pourpre.

Soumise à l'action de l'acide azotique, la bromalizarine donne des vapeurs rouges de brome, et un mélange d'acide oxalique et d'acide phtalique. La proportion de ce dernier est assez considérable; son point de fusion est exactement celui de l'acide phtalique préparé avec le naphtalène; son analyse élémentaire a donné aussi les mêmes résultats. Pour extraire l'acide phtalique, le résidu de l'action de l'acide azotique a été desséché à siccité au bain-marie, puis soumis à la distillation; l'acide phtalique s'est sublimé; des produits secondaires carbonisés sont restés dans la cornue.

La bromalizarine se comporte vis-à-vis des mordants et des tissus comme l'alizarine.

---

(1) *Journal of the chemical Society*, mai 1874, p. 422.

Sur le charbon de bois; par M. A. Fuller Hargreaves (1). — Le charbon dont on fait usage pour la fabrication de la poudre est d'ordinaire le charbon de bourdaine (*Rhamnus frangula*). On le prépare dans des cylindres de fer, et l'on ramène les gaz combustibles sous les cylindres pour les brûler dans le foyer. On obtient à peu près 20 parties de charbon pour 100 parties de bois, suivant l'âge et la qualité du bois. Ce charbon doit être très-pauvre en cendres et d'une combustion facile; réduit en poudre, celle-ci doit être peu hygroscopique; pour réaliser ces conditions, il faut opérer la carbonisation à une température aussi régulière que possible. Quand la température est trop élevée, le charbon est peu hygroscopique, mais sa combustion est lente; au contraire, il brûle aisément s'il est préparé à une basse température, mais alors il est plus avide d'eau.

La quantité d'oxygène que ce charbon peut absorber est plus forte avec un charbon chauffé à une température plus élevée. Au sortir du cylindre, il absorbe 1,8 p. 100 d'oxygène en six heures; cette quantité s'élève à 2,16 p. 100 en quarante-huit heures.

Exposé à l'air, le charbon de bourdaine se sature d'humidité dans l'espace de trois jours. Après douze heures, il a absorbé 2,4 parties d'eau p. 100 parties de charbon; après vingt-quatre heures, 3,9 p. 100; après deux jours, 5,70 p. 100; après trois jours, 6,70 p. 100; après quoi, les chiffres n'ont plus varié en sept mois qu'entre 6,70 et 6,93 p. 100.

Sur la préparation de l'éther chlorhydrique et de ses homologues; par M. Ch. E. Groves (1). — Deux procédés sont mis en usage pour la préparation de l'éther chlorhydrique: 1° On sature l'alcool avec l'acide chlorhydrique sec, et, après un certain temps de contact, on distille le mélange au bain-marie; 2° On distille un mélange d'alcool, d'acide sulfurique et de chlorure de sodium. Ces deux méthodes ne donnent que de médiocres résultats; la première permet d'obtenir un produit pur, mais en petite quantité, 15 p. 100 environ du poids de

(1) *Journal of the chemical Society*, juillet 1874, p. 636.

l'alcool; la seconde donne un produit souillé d'éther ordinaire, ce que Boullay a signalé.

Quand on soumet à l'action d'une chaleur modérée de l'alcool récemment saturé d'acide chlorhydrique, le premier effet produit est le dégagement d'une partie du gaz dissous, puis, quand la température est suffisamment élevée, il passe de l'éther chlorhydrique en grande proportion, mélangé à de l'acide chlorhydrique; après un certain temps, il ne reste plus dans la cornue que de l'alcool affaibli contenant de l'acide chlorhydrique et de l'éther chlorhydrique.

Afin que l'acide chlorhydrique gazeux agisse sur une plus grande quantité d'alcool, M. Groves a imaginé de faire passer cet acide dans une cornue contenant de l'alcool en ébullition; les vapeurs qui se dégagent de cette cornue se rendent dans un condensateur, d'où elles reviennent à l'état liquide dans la cornue. De cette façon, l'alcool subit l'action de l'acide et n'est pas entraîné avec lui dans une proportion notable. L'extrémité supérieure du condensateur est en communication avec un flacon laveur qui contient de l'eau destinée à la condensation de l'acide chlorhydrique. Cet appareil donne un plus grand rendement d'éther chlorhydrique, mais les dernières portions du produit sont souillées par de l'acide chlorhydrique.

Ce dernier effet tient évidemment à l'affaiblissement de l'alcool. Pour y remédier, l'auteur a fait passer l'acide chlorhydrique gazeux dans un mélange d'acide sulfurique et d'alcool bouillant entre 140 et 150°; il s'est produit de l'éther chlorhydrique en même temps qu'une plus grande proportion d'éther ordinaire. Quand la proportion de l'acide sulfurique était assez réduite pour qu'il ne se formât plus d'éther ordinaire, les produits étaient les mêmes qu'avec l'alcool pur.

La substitution à l'acide sulfurique d'un autre corps très-avide d'eau, le chlorure de calcium, n'a pas empêché non plus le passage d'une grande quantité d'acide chlorhydrique sur la fin de l'opération. Le chlorure de zinc a donné, au contraire, d'excellents résultats.

Quand on dissout du chlorure de zinc fondu dans une fois et demie son poids d'alcool à 95°, on observe un grand dégagement de chaleur, et il se fait un dépôt abondant d'oxychlorure de

zinc. Si l'on introduit ce mélange dans l'appareil précédent et que l'on fasse arriver l'acide chlorhydrique gazeux dans le liquide bouillant, le premier effet observé est la dissolution du précipité d'oxychlorure, puis, à mesure que le gaz arrive, il est absorbé, à l'exception de quelques bulles, que le flacon laveur arrête. L'acide chlorhydrique est si complétement absorbé que l'ammoniaque n'en accuse pas la présence à l'extrémité de l'appareil. Mais dès que l'alcool est entièrement transformé en éther chlorhydrique, l'acide chlorhydrique apparaît; à ce moment il ne passe plus d'éther chlorhydrique, et le gaz acide est entièrement retenu par l'eau du flacon laveur. La solution de chlorure de zinc de la cornue est alors dépourvue d'alcool; celui-ci, à l'exception d'une très-petite portion mécaniquement entraînée, s'est complétement transformé en éther chlorhydrique. Cette réaction finale est très-précise; aussi permet-elle d'obtenir en grande quantité un produit pur et un rendement considérable.

L'alcool à 95 p. 100, saturé à la température de 21°, dissout 48,3 p. 100 de son poids d'éther chlorhydrique. L'alcool est donc un bon dissolvant de cet éther.

Le procédé proposé par M. Groves pour la préparation de l'éther chlorhydrique est applicable à l'éther méthylchlorhydrique et à l'éther amylchlorhydrique. Quand on agit sur l'alcool amylique, on peut remplacer le condensateur par un long tube, à cause du point d'ébullition relativement élevé de l'alcool amylique.

L'auteur a examiné les produits de l'action de l'acide chlorhydrique sur l'alcool, en présence des agents déshydratants (acide sulfurique, chlorure de calcium) quand la réaction a lieu en tubes scellés chauffés à 100°. C. MÉHU.

ERRATA. — Dans le numéro de septembre, page 239, ligne 22, remplacer la seconde formule de M. Constantin, par la suivante : 100 parties de silicate de soude à 50° (chez Boissy et Ce, à Saint-Denis, Seine), 15 parties de quartz en poudre, 15 parties de craie de Meudon et 10 parties de borax.

Le Gérant : GEORGES MASSON.

2257 Paris. — Imprimerie Arnous de Rivière et Ce, rue Racine, 26.

Du rôle des gaz dans la coagulation du sang;

Par MM. E. MATHIEU et V. URBAIN.

Il résulte de nos expériences que : 1° l'acide carbonique est l'agent de la coagulation spontanée du sang; 2° pendant la vie, l'obstacle à cette coagulation réside dans les globules sanguins, ceux-ci ayant pour fonction spéciale de fixer non-seulement l'oxygène, mais encore l'acide carbonique contenu dans le sang.

Les preuves de la participation de l'acide carbonique au phénomène de la coagulation sont multiples. Ainsi, en analysant, avant et après sa coagulation, les gaz que renferme du sang conduit directement du vaisseau au récipient de la pompe à mercure, on trouve que la portion analysée avant la coagulation dégage, à 50°, plus d'acide carbonique que celle qui est prise au même moment et analysée après la formation du caillot, bien que celle-ci se soit produite à l'abri de l'air.

	Sang conservé à 38°.		Sang conservé à 38°.		Sang conservé à 15°.		Sang conservé à 10°.	
	Avant la coagulation.	Après.	Avant.	Après.	Avant.	Après.	Avant.	Après.
	cc	cc	cc	cc	cc	cc	cc	cc
CO^2. . .	48,05	39,38	40,00	44,85	49,00	40,95	54,50	42,50

Mais, pour arriver à une démonstration rigoureuse, il fallait obtenir du sang non coagulé, et coagulable seulement au contact de l'acide carbonique. Ce résultat peut être atteint en soumettant à l'action du vide un sang contenant déjà peu de gaz et surtout peu d'acide carbonique. Or, lorsqu'un animal est soumis à l'influence d'une chaleur rayonnante intense, nous avons montré que, par suite de l'élévation de sa température propre et surtout de la fréquence de sa respiration, son sang devient très-pauvre en gaz. Ce sang, si on le prive rapidement, à l'aide de la pompe à mercure, du peu d'acide carbonique qu'il renferme, satisfait aux conditions précédemment énoncées. Toutefois il est préférable d'avoir recours aux deux autres méthodes que nous allons indiquer.

On sait, depuis les recherches de MM. Dumas et Prevost, que les alcalis fixes, en minime proportion, empêchent la coagula-

tion du sang. L'alcali volatil possède la même propriété, et, par l'action du vide et de la chaleur, il est facile d'en priver le sang, ainsi que de son acide carbonique. Mais, durant le temps assez long qu'exige l'extraction du carbonate d'ammoniaque, l'oxygène qui existe dans le sang employé entraînerait des oxydations et par suite une production d'acide carbonique, qui pourrait ne plus trouver l'alcali nécessaire pour se saturer; il est donc utile de l'éliminer rapidement. On y arrive en faisant traverser le sang, additionné de quelques gouttes d'ammoniaque, par un courant d'oxyde de carbone; puis on procède à l'élimination du sel volatil. Ce traitement donne un sang vermeil, parfaitement fluide, et coagulable seulement en présence de l'acide carbonique. Ce gaz, sous forme de courant, détermine la formation de grumeaux fibrineux, comme ceux que l'on obtient par battage; laissé au contact de ce sang au repos, il produit un caillot compacte.

Il existe une variété de sang veineux, incoagulable par le battage et qui ne se prend en caillot qu'après une longue exposition à l'air : c'est le sang qui sort des organes glandulaires et particulièrement le sang veineux des reins. Ce sang renferme très-peu d'acide carbonique, tandis que la sécrétion urinaire en contient notablement.

	Sang des reins chez le chien.			Chez le lapin.			Urines	
	Sang artériel.	Sang veineux.	Sang veineux.	Sang artériel.	Sang veineux.		de lapin.	de chien.
	cc	cc	cc	cc	cc		cc	cc
O. . .	23,60	12,55	20,17	15,58	11,45	CO^2 libre. . .	72,00	2,65
CO^2. .	49,78	30,26	16,00	48,84	28,88	CO^2 combiné.	100,00	20,00

En se laissant guider par ce phénomène naturel, on arrive à le reproduire avec un sang quelconque, en provoquant par simple exosmose le départ de l'acide carbonique. Pour obtenir ce résultat, on adapte à une section d'artère un tube membraneux humide (intestin de poulet lavé à l'eau et à l'éther), puis on fait arriver lentement le sang du vaisseau dans le tube. Le liquide recueilli est parfaitement fluide, ne donne point de fibrine par le battage, et la coagulation ne survient qu'après une exposition prolongée à l'air, dans l'immobilité. Ce sang, laissé

dans le tube endosmotique, peut se conserver sans se coaguler, à condition de lui imprimer un mouvement incessant d'agitation; il contient au plus 15 à 20 centimètres cubes d'acide carbonique pour 100, mais il est suroxygéné, et, si on l'abandonne au repos, cet oxygène détermine, avec le temps, la formation d'une nouvelle quantité d'acide carbonique, qui ne peut s'éliminer qu'à la surface du liquide et dès lors produit la coagulation.

Le sang fluide ainsi obtenu, placé dans une atmosphère d'acide carbonique, se coagule plus rapidement qu'il ne le fait à l'air; seulement les caillots produits dans le gaz acide sont diffluents, tandis que ceux qui se forment à la longue, à l'air, sont compactes. Ce fait tend à prouver que la présence de l'oxygène influe sur la consistance du caillot; mais son action serait tout indirecte, car la seule désoxygénation du sang, par l'oxyde de carbone notamment, n'empêche jamais les coagulum de se former. Le même défaut de consistance du caillot s'observe pour le sang veineux; de plus, cette variété de sang se coagule un peu plus lentement que le sang artériel. Ces différences proviennent de l'alcalinité plus grande du sang noir, comparé au sang rouge, alcalinité due à la présence du carbonate d'ammoniaque. Le sang veineux d'un chien contenait 15^{cc},85 pour 100 d'ammoniaque, tandis que son sang artériel, pris au même moment, n'en renfermait que 10^{cc},62. Or on sait qu'il suffit d'une trace d'alcali volatil pour retarder la coagulation du sang artériel et donner de la diffluence à son caillot.

L'acide carbonique, en se portant sur la fibrine dissoute dans le plasma, la transformerait en fibrine coagulée. On constate, en effet, que celle-ci dégage de l'acide carbonique sous l'influence des acides fixes. Le meilleur procédé pour le vérifier consiste à redissoudre de la fibrine isolée par le battage au moyen d'une solution d'azotate de potasse, à introduire le liquide dans le vide, puis à doser la quantité d'acide carbonique dégagé après addition d'acide sulfurique étendu. On peut encore traiter directement dans le vide de la fibrine humide par une solution d'acide tartrique, mais en s'aidant de la chaleur; car l'acide tartrique ne dissout la fibrine qu'à la température de 100°. La proportion de gaz acide carbonique que l'on re-

cueille s'élève à 80 ou 90 centimètres cubes pour 60 grammes de fibrine exprimée, quantité correspondant à 10 grammes de fibrine sèche.

Ces expériences prouvent que l'acide carbonique intervient dans la coagulation de la fibrine, et elles expliquent pourquoi les alcalis empêchent ou retardent la coagulation du sang. Quelques sels neutres jouissent de la même propriété, mais leur action doit être analogue, car une solution concentrée de ces différents sels, qui retardent ou suspendent la coagulation, fixe un volume notable d'acide carbonique, que le vide seul est impuissant à déplacer.

	Solution de sulfate de soude saturée de CO^2.			Azotate de potasse.	Phosphate de soude.	Sang saturé de sulfate de soude.	
	cc	cc	cc	cc	cc	cc	cc
CO^2 à froid. . .	40,50	31,00	41,00	28,50	173,00	20,55	24,91
CO^2 à 100°. . . .	11,00	5,50	7,75	20,00	90,00	36,00	28,18

Enfin, en diluant ces solutions salines, on détruit la propriété qu'elles possèdent de retenir l'acide carbonique, ce qui concorde avec l'apparition des coagulum lorsqu'on dilue un sang saturé de sulfate de soude ou d'azotate de potasse. On peut donc conclure que les sels neutres, en solution concentrée, s'opposent à la coagulation du sang en fixant l'acide carbonique à la manière des alcalis.

Conditions qui empêchent ou qui permettent la coagulation du sang dans l'intérieur des vaisseaux. — Du sang, privé d'acide carbonique par exosmose ou par tout autre procédé, ne se coagule plus, à moins qu'il ne reprenne le gaz qu'il a perdu. Cependant de l'acide carbonique existe dans le sang des veines ou des artères ; il fallait donc rechercher ce qui s'oppose à son action coagulante pendant la vie.

On admet généralement que l'acide carbonique est en dissolution dans la partie séreuse du sang. Cette conception repose sur l'examen du sérum, qui renferme de 30 à 40 centimètres cubes pour 100 d'acide carbonique ; mais le sérum est un produit de dédoublement que l'on ne saurait assimiler au plasma. Or les différents liquides plasmatiques normaux renferment peu de gaz acide, 10 à 15 centimètres cubes pour 100 environ,

bien que ces liquides, avant d'être analysés, aient subi le contact de l'air, et que ce contact soit une cause d'augmentation rapide de l'acide carbonique.

	Plasma obtenu par le sulfate de soude.				Liquide péricardique			Synovie de bœuf.
	1re heure.	2e heure.	1re heure.	2e heure.	de bœuf.	de mouton.	humain.	
CO^2 p. 100.	15cc,73	18cc,64	16cc,66	19cc,33	16cc,50	12cc,80	9cc,50	10cc,76

D'autre part, les globules sanguins montrent une très-grande affinité pour l'acide carbonique ; on s'en rend compte en saturant de ce gaz du sérum pur et du sérum ayant gardé ses globules ou du sang défibriné. La différence est de 100 à 110 centimètres cubes pour 100.

	Sérum pur, saturé de CO^2.				Sang défibriné, saturé de CO^2.			
	cc	cc	cc	cc	cc	cc	cc	cc
CO^2 p. 100.	125,25	131,25	130,12	139,50	227,72	225,50	256,67	230,81

L'affinité des globules sanguins pour l'acide carbonique est donc évidente. Ajoutons que la matière colorante du sang, l'hémoglobine, fixe tout aussi bien ce gaz que l'oxygène.

	N° 1.	N° 2.	N° 3.
Oxygène absorbé par une solution d'hémoglobine.	3,33	1,92	26,08
Acide carbonique absorbé par la même solution, abstraction faite du gaz dissous par l'eau.	11,00	3,50	63,70

Enfin certains sels, qui produisent une altération des globules rouges, diminuent à la fois le pouvoir absorbant du sang pour l'oxygène et pour l'acide carbonique.

Sang dilué de 1/3 d'eau,		Le même, dilué de 1/3 d'une solution très-étendue de sulfate de fer,		Le même dilué de 1/3 d'une solution très-étendue d'azotate d'argent,	
saturé d'air.	saturé de CO^2.	saturé d'air.	saturé de CO^2.	saturé d'air.	saturé de CO^2.
O = 14cc	CO^2 = 179cc	O = 8cc,50	CO^2 = 135cc	O = 10cc	CO^2 + 167cc,50

D'un autre côté, l'éther et le chloroforme, en même temps qu'ils augmentent la capacité du sang pour l'oxygène, augmentent sa capacité pour l'acide carbonique.

Sang employé,		Le même, avec 1cc d'éther,		Le même, avec 1cc de chloroforme.	
saturé d'air.	saturé de CO^2.	saturé d'air.	saturé de CO^2.	saturé d'air.	saturé de CO^2.
O = 16cc,50	CO^2 = 157cc	O = 24cc	CO^2 = 218cc,50	O = 19cc	CO^2 = 180cc

Toutes ces expériences tendent à prouver que les deux gaz du sang, l'acide carbonique aussi bien que l'oxygène, sont fixés aux globules rouges. On peut encore vérifier ce fait chez un animal vivant, en dosant la quantité d'acide carbonique que contient son sang avant et après une injection d'eau albumineuse dans ses veines, ou après lui avoir fait absorber des boissons aqueuses, ces opérations ayant pour conséquence de diminuer le nombre des globules renfermés dans un même volume de sang extrait.

	Injection d'eau albumineuse dans les veines.			Influence des boissons aqueuses.			
	État normal.	Injection de 40cc.	Injection de 160cc.	Avant.	Après.	Avant.	Après.
	cc	cc	cc	cc	cc	cc	cc
O.	18,74	18,06	17,14	17,25	15,75	14,50	12,50
CO^2. . . .	50,00	45,54	37,86	44,50	42,25	53,00	45,00

Il résulte de cette double affinité des hématies que le gaz acide qu'elles contiennent ne peut pas agir sur la fibrine en dissolution dans le plasma. Comme seconde conséquence, l'hématose pulmonaire consiste dans le simple déplacement de l'acide carbonique des globules par l'oxygène de l'air, et si l'échange peut être prolongé, par l'intermédiaire d'un tube endosmotique, par exemple, le liquide perd sa coagulabilité. Enfin du sang, mis directement au contact de l'air, se coagule en quelques minutes, parce que l'acide carbonique, déplacé par l'oxygène ambiant, se répand dans le plasma et peut alors se combiner à la fibrine dissoute.

Ces données, appliquées à la formation des caillots intravasculaires survenus pendant la vie, conduisent à admettre que la coagulation du sang par l'acide carbonique s'observera, soit après une sursaturation de ce liquide, soit après une altération des globules, assez prononcée pour qu'ils ne suffisent plus à la fixation du gaz acide déversé dans la circulation.

La coagulation du sang *par sursaturution* se produit dans l'asphyxie pulmonaire après un arrêt ou un ralentissement extrême de la circulation et après une inflammation. Ainsi, lorsqu'un animal meurt asphyxié par l'acide carbonique, on constate toujours, immédiatement après la mort, des coagulations et une stase dans les vaisseaux pulmonaires. Les coagulum

se développent lorsque le sang contient un volume d'acide carbonique égal ou supérieur à 70 centimètres cubes pour 100. Cette détermination est possible en plaçant un chien dans une atmosphère artificielle composée de 79 centimètres cubes d'acide carbonique et 21 d'oxygène. Elle est possible encore en saturant d'acide carbonique du sang défibriné ; ce sang, introduit dans le vide, retient, à la température ordinaire, une proportion de ce gaz égale à 80 centimètres cubes pour 100 environ, qui ne se dégage que sous l'influence de la chaleur.

	Chien respirant CO^2=97, O=21. Sang artériel.		Sang d'asphyxié.		Sang défibriné saturé d'acide carbonique.		
	cc	cc	cc		cc	cc	cc
O. . .	20,70	17,00	»	CO^2 à froid. .	146,25	123,50	144,50
CO^2. .	68,60	91,70	69,20	CO^2 à chaud. .	68,75	104,61	80,00

Il existe donc une limite dans la proportion d'acide carbonique que le sang peut contenir pour rester fluide et, lorsqu'elle est atteinte, des accidents de coagulation se produisent dans l'intérieur des vaisseaux. Il est facile de vérifier, en effet, qu'après *une ligature* ou même un simple ralentissement de la circulation la proportion d'acide carbonique dans le sang augmente considérablement. Cette augmentation peut provenir de la transformation sur place de l'oxygène en acide carbonique, mais elle provient surtout du gaz acide déversé au travers des parois artérielles ou veineuses.

	Sang artériel			Sang de l'artère linguale		Sang veineux de la jugulaire.	
	avant la stase.	après la stase.	Sang artériel stationnaire.	avant et après l'oblitération de la carotide correspondante.		avant la stase.	après la stase.
	cc	cc	cc	cc	cc	cc	cc
CO^2. .	48,50	53,25	67,25	44,00	60,75	48,84	59,76
O. . .	16,25	15,00	20,75	19,00	18,75	7,19	7,14

On observe encore qu'après *une inflammation* les combustions et la quantité d'acide carbonique contenu dans le sang s'accroissent d'une manière exagérée. Cet accroissement ne survient que deux ou trois heures après une brûlure, de même que la stase sanguine ne se développe qu'après la période d'hyperhémie qui marque le début de toute inflammation.

	État normal d'un chien.		Influence de la brûlure.		Sang veineux, peu après.	
	Sang artériel.	Sang veineux.	Sang artériel.	Sang veineux.	Après 1 h. 1/2.	Après 3 h.
	cc.	cc	cc	cc	cc	cc
O.	17,25	9,70	20,70	2,00	4,25	2,75
CO^2.	52,75	54,75	38,14	39,00	73,75	61,75

Ainsi, lorsqu'on se place dans les circonstances qui déterminent la circulation du sang, on voit la proportion d'acide carbonique augmenter peu à peu et atteindre la limite d'affinité des globules rouges. Mais on conçoit que cette limite soit variable, par exemple dans le cas d'*une altération pathologique des globules*. Alors des coagulations spontanées devront se produire dans l'intérieur même des capillaires ou des vaisseaux à sang noir et en un point quelconque, du moment que l'altération sera assez prononcée pour que l'acide carbonique ne soit plus repris et éliminé en totalité par les globules.

C'est ce qu'on remarque dans l'*asphyxie cutanée* causée par la suppression des fonctions de la peau et caractérisée par l'apparition de coagulum disséminés dans les capillaires de la petite et de la grande circulation.

Sang normal d'un chien,		Le même, enduit de goudron,	
saturé d'air.	saturé de CO^2.	saturé d air.	saturé de CO^2.
$O = 25^{cc},50$	$CO^2 = 218^{cc},50$	$O = 14^{cc}$	$CO^2 = 157^{cc},70$
Sang normal d'un autre,		Le même, enduit de goudron,	
saturé d'air.	saturé de CO^2.	saturé d'air.	saturé de CO^2.
$O = 19^{cc},25$	$CO^2 = 158^{cc}$	$O = 8^{cc},50$	$CO^2 = 149^{cc}$

La cause des coagulations dites *cachectiques* serait analogue. En prenant, à l'aide d'une ventouse appliquée sur quelque point douloureux, un peu de sang à un homme sain et à un malade porteur de thromboses d'origine spontanée, on trouve que leur apparition coïncide avec une diminution considérable du pouvoir absorbant du sang pour l'oxygène, et par suite pour l'acide carbonique.

	Sujets sains. 100cc de sang saturé d'air.			Thrombose				
				brachiale.	fémorale.	iliaque.	saph int.	saph. ext.
O. . .	$23^{cc},50$	$21^{cc},25$	$24^{cc},10$	$7^{cc},25$	$6^{cc},80$	$6^{cc},90$	$14^{cc},00$	$11^{cc},34$
				(Phthisie.)	(Fièvre typhoïde.)	(Pyohémie.)	(Pneumonie.)	(Cachexie paludéenne.)

Par conséquent, l'examen des différents mécanismes de la coagulation spontanée, survenue pendant la vie, établit une relation entre la formation des caillots fibrineux et l'accumulation de l'acide carbonique dans le sang, ou l'altération des organes chargés de l'éliminer.

Note sur la chlorophylle; par M. F. Filhol.

J'ai démontré, il y a déjà plusieurs années, que les solutions de chlorophylle subissent, quand on fait agir sur elles de très-petites quantités d'acide chlorhydrique, ou même des quantités plus ou moins considérables de certains acides organiques, un dédoublement remarquable. La couleur verte primitive disparaît à l'instant; le liquide se trouble, et l'on peut en séparer par filtration une matière solide, presque noire, qui reste sur le filtre, et un liquide brun jaunâtre qu'un excès d'acide chlorhydrique colore en vert très-intense. Ce dernier liquide, quand on le filtre, laisse sur le papier une matière jaune, tandis que la solution filtrée est colorée en bleu pur.

Il est facile d'obtenir toutes les réactions que je viens de rappeler en opérant avec les plantes les plus variées; mais, tandis que les plantes dicotylédonées m'ont toujours donné une matière noire amorphe, les plantes monocotylédonées, assez nombreuses, que j'ai examinées jusqu'à ce jour (graminées, cypéracées, liliacées, iridées), m'ont toujours donné, après l'action d'une faible quantité d'acide chlorhydrique, une matière noire cristallisable.

Les cristaux ne sont visibles qu'à l'aide du microscope. Ils forment de petites houppes, composées de fines aiguilles partant d'un centre commun et parfaitement distinctes les unes des autres.

La matière qui les constitue est assez soluble dans l'alcool à 85° bouillant, tandis que l'alcool froid n'en dissout que des traces; on peut, par conséquent, la purifier par des cristallisations successives. L'éther, la benzine, le chloroforme, le sulfure de carbone, l'acide acétique cristallisable, la dissolvent facilement à froid. Les couleurs des solutions préparées avec ces di-

vers véhicules sont loin d'être les mêmes. Les solutés préparés avec l'éther et la benzine sont de couleur brun jaunâtre et très-fluorescents, comme les solutions de chlorophylle. Le sulfure de carbone produit un soluté jaune, moins fluorescent que les précédents. Avec le chloroforme, on obtient un liquide coloré en violet, dont la fluorescence est assez vive. Enfin la couleur du soluté préparé avec l'acide acétique cristallisable est le violet virant au bleu; cette solution est très-fluorescente.

Tous ces liquides, quand on les examine au spectroscope, laissent apercevoir de belles bandes d'absorption dans le spectre. Ces bandes, dont la position et l'étendue varient un peu avec la nature des dissolvants, sont semblables à celles que produit la chlorophylle elle-même, mais n'occupent pas la même position dans le spectre.

Il est à remarquer que le liquide jaune qu'on obtient en filtrant une solution de chlorophylle modifiée par l'acide chlorhydrique n'a pas la moindre fluorescence, et que cette propriété se retrouve, au contraire, dans la matière brune cristallisée dont je m'occupe.

L'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique concentrés dissolvent lentement la matière cristallisable de la chlorophylle et produisent des solutés colorés en vert pur, mais dépourvus de fluorescence. Le spectre de ces solutés est tellement différent de celui qu'on observe en opérant sur des liqueurs préparées avec des dissolvants moins énergiques, qu'on a le droit de penser qu'il y a eu autre chose qu'une simple dissolution, et que la matière organique a été profondément altérée. Je ferai bientôt connaître les résultats de mes observations sur ces spectres.

Les solutions de la matière cristallisée préparée avec l'éther, la benzine, le chloroforme, etc., sont profondément altérées par l'action directe de la lumière solaire, et, quand cette action a été longtemps prolongée, les liquides sont absolument incolores. Le temps nécessaire pour obtenir une décoloration complète varie avec la nature des dissolvants : la solution préparée avec le chloroforme se décolore la première, le soluté préparé avec l'acide acétique vient en seconde ligne; la benzine et les corps gras produisent des solutés qui résistent plus long-

temps à l'action de la lumière. M. Chautard a signalé la plus grande stabilité des solutions de chlorophylle dans les corps gras.

La liqueur qu'on obtient en dissolvant la matière cristallisable de la chlorophylle dans de l'acide acétique acquiert sur-le-champ une magnifique couleur verte quand on la fait bouillir avec quelques traces d'acétate de cuivre ou d'acétate de zinc. On comprend aisément, d'après cela, comment il se fait que certaines conserves alimentaires prennent une belle couleur verte, quand on fait agir sur elle du vinaigre tenant en dissolution un peu de cuivre. Il est évident qu'on obtiendrait le même résultat avec un peu d'acétate de zinc. Il est assurément fort curieux de voir que la matière brune de la chlorophylle provenant des Monocotylédonées est cristallisable, tandis que celle des Dicotylédonées ne l'est pas. La différence que je signale serait très-importante si elle était générale, ce que je n'ai pas pu constater; mais je l'ai observée sur des plantes très-nombreuses, et je n'ai pas trouvé d'exception.

Note sur la production d'acide oxamique par l'oxydation du glycocolle; par M. R. ENGEL.

Les formules du glycocolle $\begin{matrix} CH^2AzH^2 \\ COOH \end{matrix}$ et de l'acide oxamique $\begin{matrix} COAzH^2 \\ COOH \end{matrix}$ ne diffèrent que par la substitution de 1 atome d'oxygène à 2 atomes d'hydrogène, ou inversement. Il m'a donc semblé qu'il serait possible de passer de l'une à l'autre de ces deux substances.

Je me suis d'abord occupé de l'action des corps oxydants sur le glycocolle, et l'expérience a confirmé mes prévisions.

Du glycocolle en solution aqueuse fut traité par un poids double de permanganate de potasse, que j'y ajoutai par petites portions, de façon à éviter une trop grande élévation de température. L'action terminée, je soumis le liquide filtré à l'analyse, et je pus y constater, à côté de carbonate et d'oxalate de potasse, de fortes proportions d'oxamate de potasse, qu'il est

aisé de caractériser par sa transformation en acide oxalique sous l'influence de l'ébullition de sa solution. Cette transformation se fait surtout rapidement en présence d'un peu de potasse caustique; dans ce cas, il se dégage en même temps de l'ammoniaque.

Pour démontrer la présence de l'acide oxamique, je dus d'abord me débarrasser de l'acide oxalique et de l'acide carbonique, en ajoutant au mélange un léger excès de chlorure de calcium, de façon à précipiter l'acide carbonique et l'acide oxalique à l'état de carbonate et d'oxalate de chaux. Après vingt-quatre heures de repos, le précipité fut recueilli sur un filtre, et je pus constater dans la liqueur filtrée la présence d'un corps qui, par l'effet de l'ébullition avec une solution de potasse, dégageait de l'ammoniaque, en même temps qu'il se formait, sous l'influence de l'excès du chlorure de calcium ajouté précédemment, un précipité blanc d'oxalate de chaux insoluble dans l'acide acétique, soluble dans l'acide chlorhydrique, et se transformant par la calcination en carbonate de chaux.

Je pus, du reste, isoler l'acide oxamique, en versant du sous-acétate de plomb dans le liquide débarrassé d'acide oxalique par le chlorure de calcium. J'obtins ainsi de l'oxamate basique de plomb, qui fut mis en suspension dans l'eau et traité par un courant d'hydrogène sulfuré. Le liquide, débarrassé par la filtration du sulfure de plomb, et évaporé dans le vide de la machine pneumatique, me donna de l'acide oxamique qui, en solution étendue, ne précipite pas le chlorure de calcium, mais qui, comme je l'ai déjà dit, se transforme par une longue ébullition en oxalate acide d'ammoniaque, et alors donne avec le chlorure de calcium un précipité d'oxalate de chaux.

L'ammoniaque produit, dans les solutions très-concentrées d'acide oxamique, un précipité blanc cristallin, peu soluble dans l'eau froide, d'oxamate d'ammoniaque.

La transformation du glycocolle en acide oxamique, sous l'influence de l'oxydation par le permanganate de potasse, me porte à croire que le glycocolle provenant, dans l'économie, du dédoublement des acides biliaires, serait oxydé dans le sang, transformé en acide oxamique, lequel, comme la plupart des

amides, s'hydraterait et se transformerait en acide oxalique. Le glycocolle serait donc éliminé de l'organisme sous forme d'acide oxalique, et serait une des sources de la production de cet acide dans l'économie. Je m'occupe actuellement de vérifier cette hypothèse par des expériences directes.

Horsford, dans un travail sur le glycocolle (*Ann. der. Chem. und Pharm.*, t. LX, p. 1), a étudié l'action des oxydants sur ce corps. Il n'avait pas remarqué la formation d'acide oxamique, et dit avoir trouvé un acide auquel il attribue la formule $C^{3}H^{6}O^{7}$. Laurent et Gerhardt ont déjà fait remarquer combien l'obtention d'un semblable corps, par l'oxydation du glycocolle, est peu probable. Ils ont pensé que l'acide obtenu par Horsford était de l'acide glycolique; mais je ferai remarquer que l'auteur dit que le sel de chaux de cet acide (et c'est précisément ce sel qui a été analysé) est insoluble dans l'eau, même bouillante, ce qui n'est pas le cas pour le glycolate de chaux. Ce sel de chaux a été obtenu à l'état de précipité par Horsford, en traitant par le chlorure de calcium le liquide contenant en dissolution les produits d'oxydation du glycocolle. J'ai déjà dit que le précipité que j'avais obtenu était un mélange de carbonate et d'oxalate de chaux.

Enfin, à côté du carbonate, de l'oxalate et de l'oxamate de potasse, il y a encore d'autres corps parmi les produits de l'oxydation du glycocolle, corps provenant de l'oxydation de l'acide oxamique lui-même. J'y reviendrai dans une prochaine note sur les produits de l'oxydation de l'acide oxamique.

De l'action de la lumière solaire sur l'iodure de potassium;
par M. VIDAU, pharmacien-major (1).

Le 14 août, vers sept heures du matin, on préparait pour les besoins de la pharmacie une solution titrée au 1/10 d'iodure de potassium; on avait placé 50 grammes d'iodure dans un entonnoir en verre au-dessus d'un tampon de coton et versé sur le sel 500 grammes environ de l'eau d'une citerne alimentée par les eaux pluviales.

(1) Note présentée à la Société de pharmacie.

Le liquide filtrant à travers le tampon de coton s'écoulait parfaitement limpide dans un flacon posé *par hasard* sur le rebord d'une fenêtre ouverte et fortement éclairée par les rayons du soleil d'Afrique.

On put, *au bout de très-peu de temps*, constater que la solution contenue dans le flacon formait principalement deux couches rendues très-distinctes par la différence de leur coloration, l'une inférieure composée d'une solution d'iodure de potassium concentrée et sensiblement déjà colorée en jaune, l'autre supérieure occupant au moins les 3/4 du volume total, constituée par une solution saline étendue et tout à fait incolore (1).

Ce phénomène conduisit à penser que la lumière solaire pouvait être la cause de cette différence de coloration produite par la mise en liberté d'iode provenant de la décomposition de l'iodure, et immédiatement on fit l'expérience suivante :

Deux fioles à médecine blanches de 60 grammes furent remplies de solution d'iodure au 1/10 (fioles n° 1 et n° 2); dans la troisième (fiole n° 3) on versa une solution de 20 grammes d'iodure dans 20 grammes d'eau. Les solutions étaient toutes les deux très-alcalines.

La fiole n° 1 et la fiole n° 3, soigneusement bouchées, furent placées en plein soleil près d'un mur blanchi regardant la mer; la fiole n° 2 fut enveloppée de papier jaune ordinaire à enveloppe et laissée à l'ombre; il était 8 heures du matin.

A 8h,30, le contenu de la fiole n° 3 a déjà jauni sensiblement.

A 8h,45, rien d'apparent encore dans la fiole n° 1.

A 10h,30, même observation.

A 2 heures de l'après-midi :

Fiole n° 1, teinte jaune très-légère ;
— 2, absolument incolore ;
— 3, couleur jaune comparable à celle de l'huile d'amandes douces.

Avec l'eau d'amidon récemment préparée, le liquide de la fiole n° 3 donne une coloration violacée et il se forme presque

(1) En mélangeant par agitation ces deux couches, on a obtenu une liqueur parfaitement incolore et sans action sur l'eau d'amidon.

immédiatement un précipité de couleur violette très-foncée. Vus au microscope quelques grains d'amidon sont teintés en violet foncé avec le contenu de la fiole n° 3.

Contenu de la fiole n° 1 : eau d'amidon; pas de changement bien appréciable.

Contenu de la fiole n° 2 : eau d'amidon ; aucune coloration.

Le contenu des fioles 1, 2 et 3 est rendu très-légèrement acide par addition de quelques gouttes d'acide acétique dilué; les fioles 1 et 3 sont exposées de nouveau à l'action de la lumière solaire, la fiole 2 est enveloppée dans un double papier jaune et dans un bleu et conservée de la sorte à l'ombre, mais à la même température que celle à laquelle sont soumises les fioles 1 et 3.

(L'addition d'acide acétique a déterminé un dégagement de gaz carbonique.)

Il est 3 heures du soir.

A 4 heures le contenu de la fiole 3 a bruni très-sensiblement.

Le contenu de la fiole n° 1 a pris la teinte qu'avait celui de la fiole 3 avec l'addition d'acide.

Le contenu de la fiole 2 n'a pas changé.

15 août 1874, 7 heures du matin,

Fiole n° 1, coloration jaune très-manifeste; avec l'eau d'amidon, précipité violet immédiat.

Fiole n° 2, coloration jaune à peine sensible, cependant il y a un commencemeut de décomposition que l'eau d'amidon décèle, quoique très-faiblement.

Le contenu de la fiole 2 était identique à celui de la fiole 1, la décomposition de l'iodure, après le même temps écoulé, est évidemment bien moins avancée dans le deuxième cas que dans le premier ; on a, du reste, fait remarquer que la fiole n° 1 avait été directement exposée à la lumière solaire, tandis que la fiole n° 2, placée au même endroit que la première et pendant le même temps, était entourée d'un triple papier.

Fiole n° 3. Coloration brune assez foncée. La mise en liberté de l'iode est décelée avec la plus grande facilité par l'eau d'amidon et le sulfure de carbone.

L'action de la lumière solaire sur la solution d'iodure de potassium ne paraît pas douteuse (1).

Elle est d'autant plus énergique :

1° Que les solutions sont plus concentrées ;

2° Qu'elles sont moins alcalines. Il est bon même, pour que l'expérience marche bien, que les liqueurs soient neutres.

On comprend parfaitement, en effet, que si dans une solution alcaline l'action de la lumière solaire tend à produire la décomposition du sel et à mettre de l'iode en liberté, ce métalloïde en présence de l'alcali libre entrera de nouveau en combinaison et la réaction produite ne sera rendue sensible ni par la coloration jaune de la liqueur, ni par l'action de celle-ci sur l'eau d'amidon ou sur le sulfure de carbone.

Il convient cependant d'ajouter que lorsque la solution est très-concentrée (parties égales d'iodure et d'eau), son alcalinité n'empêche pas une décomposition partielle de se produire.

Expériences effectuées avec le papier ioduro-amidonné.

Première expérience. — On prend trois bandes de papier écolier blanc que l'on trempe dans une solution *neutre* d'iodure de potassium, puis dans de l'eau d'amidon récente; on introduit ces bandes encore humides et absolument blanches dans trois fioles lavées soigneusement à l'eau distillée et hermétiquement bouchées.

Fiole n°1, verre blanc. Exposition aux rayons solaires. Au bout d'une heure le papier ioduré a pris une couleur violacée assez foncée.

Fiole n° 2, verre blanc. Enveloppée dans deux papiers, l'un jaune et l'autre bleu, et tenue à l'ombre ; après une heure, pas de trace de coloration du papier.

Fiole n° 3, verre bleu. Placée dans les mêmes conditions que la fiole n° 2 ; même résultat négatif.

Deuxième expérience. — Un carré de papier blanc écolier

(1) Il semble évident que si l'ozone atmosphérique intervenait seul pour amener la décomposition de l'iodure, il n'y aurait pas de raison pour que cette action ne se produisît pas avec une égale intensité dans les fioles exposées aux rayons solaires et dans celles mises simplement à l'abri de ces derniers.

sur lequel on a étendu une couche de solution iodurée et une couche d'eau d'amidon, est placé encore humide dans une sorte de châssis photographique entre deux papiers noircis à l'extérieur; sur celui qui regarde la lumière, on a découpé un croissant et un cercle. Exposé au soleil pendant un temps assez court, le papier ioduré porte en violet le dessein du croissant et celui du cercle; les autres parties du papièr sont restées blanches.

Troisième expérience. — Le papier ioduré placé dans le châssis n'est plus exposé à l'action des rayons solaires; il est seulement influencé par une lumière très-faible éclairant à peine un coin obscur de la pièce; dans ce cas encore l'iodure de potassium a été décomposé quoique beaucoup moins énergiquement que dans toutes les autres expériences.

Quatrième expérience. — On prépare un papier impressionnable de la façon suivante : du papier à filtrer blanc est plongé dans une solution assez étendue d'acide tartrique, on le fait sécher et on l'imbibe successivement d'eau d'amidon et d'iodure de potassium.

On fait définivement sécher le papier dans une armoire bien close à l'abri des rayons solaires.

Ce papier ainsi préparé est extrêmement sensible à l'action de la lumière. Lorsqu'il est sec, on le découpe et l'on introduit une bande dans chacune des fioles 1, 2 et 3, comme dans la première expérience. Le résultat est presque identique; seulement les bandes des fioles 2 et 3 ne sont plus, à la fin de l'expérience, tout à fait blanches, elles ont pris une teinte légèrement violacée; la bande de la fiole n° 1 exposée au soleil est devenue violet foncé.

Cette troisième expérience, recommencée une seconde fois dans les même conditions, donne les mêmes résultats.

Cinquième expérience. — Précédemment les papiers iodurés étaient introduits secs dans les fioles 1, 2 et 3. On prend alors trois bandes sèches imprégnées de solution tartrique et d'eau d'amidon; à l'aide d'un pinceau, on mouille ces bandes avec une solution d'iodure de potassium. Le papier est absolument incolore; on introduit une bande humide dans chacune des fioles 1, 2 et 3; la fiole 1 est exposée au soleil, les fioles 2 et 3

sont enveloppées et tenues à l'ombre. Bandes : fiole n° 1, coloration intense; fioles 2 et 3, peu sensible.

De tous ces faits on peut conclure que la solution d'iodure de potassium et le papier ioduré subissent rapidement l'influence des rayons solaires et que l'action de ceux-ci se fait sentir dans les conditions les plus diverses. M. Cloez a déjà publié des expériences tendant à prouver que dans certaines circonstances le changement de couleur du papier ioduro-amidonné ne pouvait être attribué à l'action de l'oxygène ozoné, mais bien plutôt à celle des rayons solaires.

Il semble aussi que tous les dosages de l'ozone atmosphériques effectués par la mise en liberté de l'iode de l'iodure de potassium rendu sensible, soit par la coloration du papier ioduro-amidonné, soit par le changement qu'éprouve un papier de tournesol rouge vineux et qui marque une réaction alcaline résultant de la décomposition de l'iodure, sont entachés d'une cause d'erreur très-grave. Si l'on cherche à doser ainsi l'ozone contenu dans l'air, on arrive à mesurer du même coup l'intensité de la lumière solaire éclairant le milieu dans lequel se trouvent les papiers réactifs dont la coloration varie en raison directe, non pas d'une seule de ces causes, mais des deux.

Il nous a paru utile d'attirer l'attention des personnes chargées de recueillir les observations météorologiques sur des expériences que la vue d'un très-simple phénomène nous a suggérées et qui semblent enlever une grande partie de sa valeur au procédé primitif qui consiste à représenter l'état ozonométrique de l'air par la coloration plus ou moins intense d'un papier ioduré.

Note sur une nouvelle réaction de l'essence de menthe; par M. le Dr C. Roucher, pharmacien principal de l'armée (1).

Quand on ajoute à l'acide acétique à 10° environ 1/20 de son poids d'essence de menthe, et que l'on agite le mélange, il s'y développe assez promptement, c'est-à-dire après une demi-heure ou une heure, une faible coloration bleue qui augmente

(1) Note présentée à la Société de pharmacie.

peu à peu d'intensité. A mesure que la couleur bleue se fonce, on remarque qu'elle est douée d'un dichroïsme très-marqué, le liquide paraissant d'un bleu pur par transmission et d'un beau rouge cinabre par réflexion. On peut comparer cette apparence à celle de certains composés aniliques en dissolution dans l'alcool.

La coloration ainsi produite n'est pas stable. Elle passe à la longue au vert, puis au jaune, sous l'influence de la lumière. L'eau précipite en bleu très-pâle le liquide acétique. Si l'on filtre le liquide, il reste sur le papier une partie de la matière colorante bleue qui rougit assez rapidement, puis se décolore à l'air. La potasse décolore instantanément ce même liquide.

L'essence de menthe qui m'a servi à effectuer cette réaction est celle de qualité moyenne qui se rencontre le plus ordinairement dans le commerce et qui, d'après une personne compétente, proviendrait principalement de la menthe crépue. Je rechercherai si les essences d'origines diverses et authentiques présentent le même caractère et au même degré.

J'ai dû me demander si l'essence de menthe doit cette réaction à la partie solide et cristallisable qu'elle renferme et qui constitue le menthol ou camphre de menthe, ou bien à l'hydrocarbure liquide encore peu étudié qui s'y trouve associé.

Du menthol que je dois à l'extrême obligeance de M. Dorvault s'est dissous dans l'acide acétique, sans développer aucune coloration.

L'essence de térébenthine, le camphre, l'essence de citron ne donnent avec l'acide acétique rien de semblable à ce que l'on observe pour l'essence de menthe.

Sur un cas de décomposition de l'hydrate de chloral; par M. Tanret, pharmacien à Troyes.

Si, dans un mélange de deux solutions, l'une d'hydrate de chloral, l'autre de permanganate de potasse, on verse une solution alcaline, de potasse caustique par exemple, on voit un dégagement de gaz se produire et la liqueur se décolorer en laissant précipiter du sesquioxyde de manganèse hydraté. Quand

on n'a opéré que sur quelques grammes d'hydrate de chloral et qu'on n'a pas chauffé le mélange à une température supérieure à 40°, la réaction n'est terminée qu'au bout de plusieurs heures ; et alors, si l'on soumet la liqueur filtrée à l'analyse, on la trouve composée de chlorure de potassium, de carbonate de potasse et de formiate de potasse ; quant au gaz, je l'ai reconnu pour être de l'oxyde de carbone. Ainsi le chloral hydraté est décomposé par le permanganate en solution alcaline, en oxyde de carbone, acide carbonique, acide formique et chlorure alcalin. Il n'est pas nécessaire que la solution de permanganate soit concentrée, pas plus que la solution alcaline; avec des solutions étendues et même en se servant de borax, au lieu de potasse, la réaction a lieu également. Ainsi il faut bien considérer qu'on n'a affaire ici ni à un oxydant concentré ni à un alcali puissant, puisque le borate de soude n'est qu'un sel à réaction alcaline.

L'observation de ces faits amène naturellement à faire une théorie de l'action du chloral dans l'économie, fondée sur sa décomposition dans les phénomènes d'oxydation dont le globule sanguin artériel est l'agent. Le chloral introduit dans la circulation est soumis à des actions oxydantes; de plus, comme on le sait, le sérum du sang est alcalin, circonstances qui ne sont pas sans analogie avec celles de l'expérience que j'ai mentionnée plus haut. Il peut donc se dégager de l'oxyde de carbone qui, d'après les expériences de M. Cl. Bernard, se combinerait aux globules du sang, en déplaçant l'oxygène qui y était primitivement combiné, et alors ces globules deviennent impropres à toute fonction physiologique. Ce n'est qu'en se débarrassant de l'oxyde de carbone qu'ils pourront être révivifiés.

La lente décomposition du chloral par l'agent oxydant n'explique-t-elle pas la continuité de son action quand on s'en sert comme hypnotique, ce qui ne peut l'être en admettant sa transformation en chloroforme? Et l'abaissement de température observé par M. Cl. Bernard dans les empoisonnements, même incomplets, par l'oxyde de carbone ne coïncide-t-elle pas, d'une façon remarquable, avec celui qui suit l'administration du chloral? Le chloral agirait donc par une sorte d'intoxication, et ainsi serait donnée la raison des accidents survenus par

son emploi. Ces hypothèses, que j'énonce sous toutes réserves, seraient de nature à donner une explication toute nouvelle de l'action du chloral sur l'économie.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

De l'action de l'éther sur le bioxyde de cuivre, pour le transformer en protoxyde et en cuivre métallique; par M. Aug. Guérout.

On sait, puisque c'est sur ce principe que repose l'analyse organique élémentaire, que l'oxyde de cuivre chauffé au rouge avec les matières organiques les brûle et transforme leur carbone et leur hydrogène en acide carbonique et en eau; mais on n'a encore que peu de données sur l'action qu'exerce cet oxyde à une température moins élevée sur les composés organiques. L'objet de cette note est de faire connaître cette action dans le cas d'un des corps organiques les plus employés en chimie, l'éther ordinaire.

Nos expériences nous ont conduit aux résultats suivants :

1° Quand on chauffe en vase clos, à une température d'environ 280°, de l'éther anhydre avec du bioxyde de cuivre noir obtenu par précipitation et desséché dans le vide sulfurique, cet oxyde se transforme en une masse jaune. Cette masse jaune traitée par l'acide chlorhydrique étendu, lui cède une petite quantité de protoxyde de cuivre hydraté, et il reste du cuivre métallique formant la majeure partie du produit. La presque totalité du bioxyde de cuivre se trouve donc réduite à l'état métallique par l'éther.

Quant au liquide, au moment où l'on ouvre le tube, il laisse dégager, à la température du laboratoire (23°), des vapeurs d'aldéhyde dont, comme on sait, le point d'ébullition est 21°. Soumis ensuite à la distillation fractionnée, il se divise en éther et en une faible proportion d'acide acétique. Ces deux produits, aldéhyde et acide acétique, sont d'ailleurs ceux qui se produisent le plus généralement par l'oxydation de l'éther.

2° Quand on opère avec de l'oxyde noir de cuivre précipité, contenant encore une certaine quantité d'eau, la réaction est différente. Au lieu de cuivre métallique, on trouve dans le tube du *protoxyde anhydre,* dont la couleur est modifiée, soit par la présence d'une petite quantité d'oxyde hydraté, soit par le liquide organique dont il est imprégné; desséché à l'air, il reprend sa couleur rouge et peut se dissoudre aisément dans l'acide chlorhydrique. Il contient aussi quelquefois une petite quantité de cuivre métallique.

Dans ce cas le liquide renferme les mêmes produits que précédemment, mais l'acide acétique y est en moins grande quantité.

3° La réduction du bioxyde de cuivre soit à l'état de protoxyde, soit à l'état de métal, n'a pas lieu, même en présence de l'eau, avec l'oxyde de cuivre obtenu par la voie sèche. Le grand état de division dans lequel se trouve l'oxyde précipité semble donc faciliter la réaction.

Sur la phosphorescence du phosphore, du soufre et de l'arsenic par M. Joubert.

Le phénomène de la phosphorescence, considéré tout d'abord comme un effet d'oxydation, a été attribué par Berzélius à la vaporisation du phosphore, et cette opinion, réfutée par des expériences déjà anciennes et très-concluantes de M. Schrotter, semblait n'avoir pas perdu tout crédit. Pour s'assurer de son inexactitude et démontrer que c'est simplement un phénomène de combustion, il suffit de constater, comme je l'ai fait maintes fois, que la phosphorescence n'a lieu, ni dans le vide barométrique parfait, ni dans une atmosphère dépouillée d'oxygène, ni dans un courant continu d'azote, d'hydrogène ou d'acide carbonique parfaitement pur. Il est très-difficile d'éliminer complétement l'oxygène; mais, cette condition une fois remplie, le phosphore peut être fondu, distillé, transformé partiellement en phosphore rouge, sans donner lieu à la moindre trace de phosphorescence.

La combustion porte exclusivement sur la vapeur du phos-

phore. En outre, on sait qu'il ne se produit pas de lueurs dans l'oxygène à la pression et à la température ordinaires. J'ajoute que la phosphorescence cesse également quand la quantité d'oxygène est trop petite; elle ne se produit donc à une température donnée que si la pression de l'oxygène est comprise dans les limites déterminées. La limite inférieure est trop faible pour être mesurée, mais son existence ne me semble pas douteuse, et, entre autres expériences à l'appui, je citerai la suivante : Si l'on place sur l'eau une éprouvette contenant de l'azote et un bâton de phosphore, on voit des nuages lumineux se former à des intervalles parfaitement réguliers. Dans cette circonstance, l'oxygène provient de l'air qui s'est dissous dans l'eau, puis diffusé dans l'atmosphère de l'éprouvette; la diffusion a lieu d'une manière continue, et néanmoins la phosphorescence est intermittente.

Quant à la limite supérieure, j'ai constaté qu'elle croît à peu près proportionellement à la variation de température, et la marche des expériences semble indiquer que la phosphorescence cesserait absolument à la température de 14°. J'ai déterminé d'ailleurs, avec tout le soin possible, les tensions des vapeurs de phosphore entre zéro et 100°. En opérant avec la glycérine, ces tensions de 5 à 100° ont varié de $0^{mm},03$ à $3^{mm},44$.

Quand on mélange avec l'oxygène un gaz étranger sans action sur le phosphore, l'azote par exemple, on trouve que ce gaz n'a pas seulement pour effet de diluer l'oxygène, mais qu'il nuit au phénomène de la phosphorescence.

Cette propriété de la vapeur de phosphore en fait un réactif très-sensible, soit pour la recherche du phosphore dans les cas d'empoisonnement, soit pour manifester des traces d'oxygène dans un mélange gazeux. J'ai pu constater ainsi, par exemple, que l'oxyde d'argent et l'oxyde de mercure se décomposent d'une manière appréciable vers la température de 100°.

Enfin, ce n'est point là un fait isolé, particulier à la vapeur de phosphore; le soufre et l'arsenic possèdent exactement les mêmes propriétés et avec les mêmes particularités à des températures plus élevées. Avec le soufre, la phosphorescence apparaît dans l'air à une température d'environ 200°, et à une température un peu plus élevée pour l'arsenic. Dans les deux cas

la présence de l'oxygène est nécessaire, et la pression de ce gaz doit être comprise entre deux limites déterminées.

Sur l'isotérébenthène et le tétratérébenthène ; par M. RIBAN.

M. Berthelot a obtenu l'isotérébenthène en soumettant l'essence de térébenthine dextrogyre à la température de 300°. On obtient ainsi un isomère du térébenthène, bouillant de 173 à 177°, déviant à gauche le plan de polarisation de la lumière et représentant une espèce chimique définie et stable. La température doit être réglée avec soin, car au delà on produirait du cymène avec dégagement d'hydrogène; en deçà il peut rester de l'essence de térébenthine inaltérée. Le produit est distillé plusieurs fois, puis soumis à de longs fractionnements sur le sodium. On élimine les produits inférieurs et l'on obtient finalement un corps passant à une température constante.

L'isotérébenthène est un liquide incolore, d'une odeur pure d'essence d'orange; il bout de 173° à 177°. Il est lévogyre comme le carbure dont il dérive, et il correspond à la formule $C^{10}H^{16}$. C'est de tous les isomères connus le plus oxydable.

Saturé par le gaz chlorhydrique, ce corps se transforme en monochlorhydrate liquide, $C^{10}H^{16}$, HCl, incolore, assez mobile, d'une odeur douce, nullement camphrée, bouillant vers 111°. Soumis, à 100°, à l'action de la potasse alcoolique, il donne un carbure liquide $C^{10}H^{16}$.

Ce composé, dissous dans l'éther et traité par un courant d'acide chlorhydrique, se transforme en bichlorhydrate cristallisé, incolore, $C^{10}H^{16}2HCl$.

L'isotérébenthène fournit le même cymène, $C^{10}H^{14}$, que le térébenthène et le térébène bouillant à 177°, comme son générateur. Ce fait étrange, dit M. Riban, est peut-être unique dans la science.

Dans une deuxième communication, M. Riban a examiné l'isotérébenthène au point de vue physique. Il a reconnu de nouveau que son point d'ébullition est situé à 175°, que son pouvoir rotatoire égale —39°,3, que sa densité, de 0° à 100°,

varie de 0,8586 à 0,7793 et que son indice de réfraction, pour la raie rouge, est de 1,4677.

Enfin, dans un troisième travail, l'auteur a obtenu un *polymère solide de l'essence de térébenthine, le tétratérébenthène* $C^{40}H^{64}$, en faisant agir, avec précaution, le protochlorure d'antimoine $SbCl^3$ sur le térébenthène.

Ce nouveau corps est solide, amorphe, cassant, d'une couleur légèrement citrine, transparent, se réduisant en poussière blanche, soluble dans l'éther, le sulfure de carbone et la benzine, presque insoluble dans l'alcool. Il dévie à droite le plan de polarisation de la lumière, a une densité de $0^{gr},977$, fond au-dessous de 100°, distille au-dessus de 350° et se réduit en carbures plus simples. Il a la même composition centésimale que le térébenthène. Sa formule a été déduite de sa combinaison avec les acides chlorhydrique et bromhydrique. Le tétratérébenthène s'oxyde au contact de l'air.

M. Riban a observé que l'essence de térébenthine fournit avec le protochlorure d'antimoine un phénomène de coloration rouge tout à fait caractéristique de ce carbure et qui permet d'en déceler des traces.

Sur quelques appareils à distillation fractionnée;
par MM. A. Henninger et J. A. Le Bel.

Les appareils de laboratoire qu'on emploie pour favoriser la séparation des liquides par la distillation sont aussi nombreux que variés. Le plus usité est l'appareil à boules de M Wurtz; quand on donne aux boules de grandes dimensions et qu'on distille très-lentement, il sert avantageusement pour les liquides dont le point d'ébullition dépasse 150°, ou bien quand on opère sur des liquides plus volatils en quantité insuffisante pour justifier la construction d'un appareil perfectionné. Lorsqu'on a à séparer par la distillation des liquides mélangés en proportions très-inégales, les fractionnements au moyen de l'appareil de M. Wurtz deviennent très-longs et très-pénibles; dans ce cas on arrive plus facilement au but en se servant de serpentin à reflux maintenu dans un bain à une température fixe. M. Is.

Pierre a employé ce dispositif pour isoler l'alcool propylique de l'huile de pomme de terre.

Les résultats obtenus par ce savant montrent amplement quel parti on peut tirer de ce dernier dispositif; l'un de nous s'en est servi pendant plusieurs mois et a pu constater son efficacité. Malheureusement cet appareil est loin d'être facile à manier, il faut pour bien opérer, mettre un régulateur de température dans le bain qui entoure le serpentin à reflux; de plus, l'appareil est compliqué et encombrant. En Allemagne on a cherché à perfectionner l'appareil à boules; M. Linnemann a allongé le tube au-dessous de la première boule, de même que ceux qui séparent les boules, et y a disposé une série de toiles en platine ayant la forme de petits godets. Ces godets empêchent partiellement le reflux du liquide condensé et celui-ci vient s'accumuler au-dessus de chaque godet; les vapeurs sont ainsi obligées à traverser ces couches de liquide et y subissent un lavage qui les débarrasse de leurs parties les moins volatiles. L'appareil de M. Linnemann donne de très-bons résultats, et on peut le rendre encore plus parfait en donnant aux boules le diamètre double de celui que l'auteur a indiqué; mais il offre aussi plusieurs inconvénients; les liquides condensés ne pouvant pas refluer dans le générateur de vapeur, ou ne refluant que très-incomplétement et très-irrégulièrement, l'appareil se remplit de liquide après quelque temps; il faut alors interrompre la distillation, pour laisser redescendre ce liquide. Ensuite les petits godets en toile de platine ne sont maintenus suspendus qu'en vertu de l'élasticité du platine et se dérangent assez facilement; enfin la confection de l'appareil est une opération longue. On se sert dans les laboratoires allemands d'un dispositif encore plus compliqué, avec plusieurs barbotages et possédant également les boules à toiles métalliques de Linnemann; ces appareils fonctionnent mal et trop lentement.

Nous avons cherché à trouver un dispositif plus parfait en nous rapprochant autant que possible de l'appareil à colonne dont l'industrie se sert depuis longtemps et qui fonctionne avec une très-grande perfection. Celui-ci se compose, comme on sait, de deux parties essentielles : 1° de plateaux où se fait le

barbotage ; 2° d'un appareil réfrigérant produisant la condensation et le reflux sur les plateaux d'une partie des liquides volatilisés. Or il est nécessaire que la moitié, au moins, du liquide volatilisé reflue dans le générateur et, comme il est mal commode de mettre pour un appareil de laboratoire un condenseur spécial, qui produise cet effet, il faut augmenter autant que possible la *dimension et le nombre des boules*, surtout quand on veut arriver à séparer *rapidement* par la distillation plusieurs litres d'un mélange des liquides volatils.

Pour remplacer les plateaux de la colonne, nous avons essayé un assez grand nombre de dispositifs qui produisent à la fois le barbotage des vapeurs ascendantes dans le liquide condensé qui reflue, et la descente régulière de ce liquide. Quand on n'a qu'un appareil ordinaire à boules, on peut introduire dans l'étranglement placé au-dessous de chaque boule un petit tube en verre, fixé par frottement dans une toile métallique. Le liquide s'accumule au-dessus de cette toile jusqu'à l'ouverture supérieure du petit tube, et redescend, à son intérieur, jusqu'à l'extrémité inférieure qui doit plonger dans le liquide de la boule inférieure; le dernier tube plonge dans le liquide du ballon. Quant aux vapeurs, elles passent par les mailles de la toile métallique et barbotent dans le liquide de la boule qui reste à un niveau constant. Ce dispositif marche régulièrement, et imite complétement l'appareil à colonne, mais il oblige le chimiste à faire lui-même les tubes et à les placer, opération toujours longue ; cet inconvénient n'existe pas dans l'appareil que nous allons décrire maintenant, dont le fonctionnement est également très-bon et qu'il est bien plus facile de mettre en marche.

Cet appareil consiste en une série de boules superposées ; un étranglement est ménagé au-dessous de chacune d'elles, les vapeurs passent par cet étranglement et s'accumulent au-dessus. Si ce résultat n'était pas atteint, on diminue la section de l'étranglement au moyen d'un objet en verre ou d'une petite boule en fil de platine. Le reflux se fait par deux tubes extérieurs d'un petit diamètre, et dont la courbure s'oppose au passage des vapeurs. Ces tubes sont placés, l'un entre les deux boules, l'autre entre la boule inférieure et le générateur. La

hauteur de ces tubes doit être suffisante pour que le liquide qui l'occupe ne soit pas chassé par la pression qui résulte de la résistance que trouvent les vapeurs pour traverser le liquide accumulé dans les boules.

Le nombre de boules qu'on doit employer dépend naturellement de la quantité de liquide dont on dispose et de la séparation plus ou moins parfaite qu'on veut atteindre; il est d'ailleurs toujours très-facile de superposer deux appareils, soit au moyen de caoutchoucs, si la nature du liquide le permet, soit au moyen de bouchons.

Un appareil à deux boules d'environ 60 centimètres de hauteur suffit pour la rectification de 500 centimètres cubes d'un liquide bouillant au-dessus de 120°. Pour des quantités plus grandes, ou pour des liquides plus volatils, on augmentera les dimensions de tout l'appareil et le nombre de boules.

Nous avons adopté ce dispositif, comme étant le plus commode, après de nombreuses expériences qui nous ont prouvé son efficacité; il fait gagner plus de la moitié du temps qu'on emploierait avec un appareil ordinaire à boules. Nous avons pu obtenir, par exemple, avec deux boules ainsi disposées, du chlorure de benzyle pur en trois rectifications; en fractionnant de l'esprit de bois *commercial* dans un appareil à cinq barbotages simultanés, nous avons pu séparer par deux distillations deux tiers d'acétone bouillant entre 56 et 58°, et cependant nous distillions assez vite pour faire passer 3 litres dans environ six heures.

Un appareil à trois boules, d'une seule pièce, que M. Alvergniat a exécuté avec son habileté bien connue, convient très-bien pour des opérations de laboratoire entre les limites de 50 et de 120°. Il servira, par exemple, pour les essais de *benzines commerciales*.

Au-dessous de 50°, notamment par les fortes chaleurs, le reflux est insuffisant, et il faut, dans ce cas, terminer l'appareil par une boule de très-grande dimension, produisant, malgré la faible différence de sa température avec celle du milieu ambiant, une condensation suffisante.

Sur la production, dans le même milieu et à la même température, des deux variétés de soufre octaédrique et prismatique; par M. D. Gernez.

On admet généralement que les variétés polymorphiques des corps ne peuvent prendre naissance que dans des conditions différentes de milieu ou de température. Je suis cependant parvenu à faire naître à volonté, dans le même liquide et à la même température, soit la forme octaédrique, soit la forme prismatique du soufre; il m'a suffi pour cela, de faire intervenir l'influence d'un germe de l'une ou l'autre forme. A cet effet, je mets dans un tube fermé à un bout une variété déterminée de soufre, par exemple des cristaux octaédriques, je les dissous dans du toluène ou dans de la benzine à une température qui peut être de beaucoup inférieure à 80°, et je prépare ainsi facilement une solution sursaturée. Lorsque cette solution est arrivée par refroidissement à la température de l'expérience, à 15° par exemple, sans cristalliser, j'y introduis l'extrémité d'un fil rigide qui porte un cristal octaédrique; aussitôt des cristaux, tous octaédriques, naissent et grandissent lentement, car la chaleur de solidification du soufre est très-grande, et, à mesure qu'ils s'accroissent, le liquide qui les baigne s'échauffe et ne redevient sursaturé que lorsque la chaleur s'est en partie dissipée. Si j'amène, au contraire, dans le liquide un cristal prismatique, il se développe uniquement des prismes qui, suivant la concentration de la solution, présentent l'apparence de lames minces ou de prismes transparents de plusieurs centimètres de longueur, et qui s'allongent plus rapidement que les octaèdres, car la chaleur de solidification du soufre prismatique est beaucoup moindre que celle du soufre octaédrique, et par suite le liquide ambiant est moins échauffé. J'ai réalisé cette expérience à des températures très-différentes, même à 5° au-dessous de zéro.

Du reste on peut faire naître simultanément les deux espèces de cristaux en deux points de la même solution, en y amenant deux cristaux de formes différentes.

Sur une action toxique particulière, exercée à distance par le Colchique d'automne, *au moment de la floraison; par* M. Is. Pierre.

En parcourant les plates-bandes d'un fleuriste-pépiniériste de Caen, je m'arrêtai devant une petite planche de *Colchique d'automne* en pleine fleur, destiné à être cultivé en bordure l'année prochaine. Les pistils de ces fleurs et les filets de leurs étamines me paraissant d'un rouge vif comparable aux pistils du Safran (*Crocus sativus*), j'y portai la main pour examiner les fleurs de plus près. Quel ne fut pas mon étonnement de voir, au bout de quelques secondes, mes doigts changer de couleur, et prendre la teinte jaune verdâtre livide, caractéristique des cadavres humains qui commencent à se décomposer. Au bout d'une dizaine de secondes, la peau des doigts avait repris sa couleur naturelle.

Comme la coloration s'était étendue sur toute la longueur des doigts, et même au delà, je me demandai s'il y avait eu absorption par contact par l'extrémité des doigts, ou action produite à distance. J'étendis les doigts au-dessus d'une grosse touffe de fleurs, à 2 ou 3 centimètres des anthères, et en évitant soigneusement tout contact; le même phénomène se reproduisit, avec la même rapidité, c'est-à-dire en quelques secondes (environ huit ou dix secondes), et disparut ensuite avec la même rapidité lorsqu'on éloigna la main; la même expérience, répétée successivement une vingtaine de fois par le pépiniériste, par mon appariteur et par moi-même, donna constamment les mêmes résultats.

Vanilline. — M. A. W. Hoffmann annonce à l'Académie que deux de ses élèves, MM. Tiemann et Haarmann, qui avaient découvert la vanilline dans les produits de réaction, en partant du suc du pin, viennent de créer une industrie, déjà assez florissante, et fondée sur cette découverte. Le suc d'un arbre de moyenne taille donne une quantité de vanilline dont la valeur

actuelle est d'une centaine de francs : le bois n'est pas endommagé par l'extraction du suc.

Nous avons fait connaître dans ce Recueil (t. XIX, p. 489) le procédé employé par les auteurs pour la transformation de la coniférine, $C^{32}H^{22}O^{16}$, en vanilline, $C^{16}H^{8}O^{6}$. On extrait la coniférine du cambium de divers conifères, on la purifie, puis on la dédouble au moyen des acides dilués ou de l'émulsine. Il se forme du glucose et un corps particulier $C^{20}H^{12}O^{6}$, qui, en présence des acides étendus, puis au contact de l'air, donne naissance à la vanilline, et produit en même temps de l'aldéhyde acétique.

Synthèse de la purpurine; par M. F. de Lalande.

Diverses raisons m'ont conduit à penser que la purpurine n'est pas la trioxyanthraquinone, ainsi qu'on l'admet généralement, et que l'atome d'oxygène en plus, par lequel elle diffère de l'alizarine, n'appartenant pas à un groupe hydroxyle, pourrait être introduit dans la molécule de l'alizarine par simple oxydation.

Dans cet ordre d'idées, j'ai soumis de l'alizarine, complétement exempte de purpurine, à l'action d'agents oxydants, dans des conditions diverses : j'ai été assez heureux pour obtenir ainsi la purpurine synthétique.

A 8 ou 10 parties d'acide sulfurique concentré on ajoute 1 partie d'alizarine desséchée et pulvérisée et 1 partie d'acide arsénique desséché ou de bioxyde de manganèse ; on élève progressivement la température, vers 150 ou 160°, jusqu'à ce qu'une goutte du mélange, projetée dans de l'eau contenant un peu de soude caustique, donne la coloration rouge de la purpurine. La masse est alors versée dans une grande quantité d'eau ; le précipité, épuisé par l'eau froide, puis dissous dans un volume suffisant de solution d'alun saturée à froid, laisse déposer, par addition d'un acide, d'abondants flocons de purpurine, qu'on achève de purifier par un nouveau traitement à l'alun, suivi d'une cristallisation dans l'eau surchauffée.

L'analyse a donné les résultats suivants :

	Matière.	Acide carbonique.	Eau.
	gr	gr	gr
I.	0,157	0,3765	0,051
II.	0,2085	0,500	0,0615

ce qui correspond à la composition centésimale suivante :

	I.	II.	$C^{14}H^{8}O^{5}$ calculé.
Carbone.	65,40	65,40	65,62
Hydrogène. . . .	3,60	3,28	3,13
Oxygène.	»	»	31,25
			100,00

Les caractères du corps ne laissent aucun doute sur son identité avec la purpurine naturelle : même coloration par les alcalis, solubilité dans les mêmes réactifs ; solution rouge couleur d'œillet et fluorescente dans l'alun ; mêmes nuances communiquées par teinture aux tissus mordancés et même solidité de ces nuances, etc.

Le rendement en purpurine paraît assez élevé. La perte principale est due à la formation, surtout avec l'acide arsénique, d'une matière colorante soluble en jaune-brun dans l'eau et en rouge dans les alcalis, et teignant en jaune-orangé sale les mordants d'alumine. En étudiant l'action des divers oxydants et déterminant les meilleures conditions, j'espère arriver à une transformation presque intégrale de l'alizarine en purpurine.

Nouvelles observations au sujet de la composition chimique des eaux de Bagnères-de-Luchon; par M. E. Filhol.

Dans ma note du 7 septembre dernier, j'ai voulu établir :

1° Que le procédé qui consiste à étudier la nature du composé sulfuré des eaux de Bagnères-de-Luchon, en les désulfurant par du carbonate de plomb et cherchant si de l'acide carbonique est mis en liberté, m'appartient ;

2° Que, si l'eau de Luchon contenait un sulfhydrate de sulfure en même temps que des carbonates solubles, le dosage de l'acide carbonique libre qu'on exécuterait sur de l'eau préalablement désulfurée par le sulfate de plomb serait nécessairement inexact.

Ces points ne sont pas contestés.

J'ai affirmé, en outre, que je n'ai pas retiré de l'eau minérale, désulfurée par du carbonate de plomb, une quantité d'acide carbonique supérieure à celle que j'obtenais en opérant sur de l'eau non désulfurée. Je maintiens l'exactitude de mon assertion. J'ai opéré dans ces dernières années sur de l'eau décantée et non sur de l'eau filtrée, et mes expériences m'ont toujours conduit à la même conclusion.

J'ai écrit, en 1853, que l'eau de Bagnères-de-Luchon désulfurée par du sulfate de plomb bien pur et filtrée est légèrement alcaline. Je soutiens qu'il en est ainsi : je dis même qu'il ne peut pas en être autrement. En effet, si l'on détermine, au moyen d'une solution titrée d'acide sulfurique, l'alcalinité de l'eau minérale, sans se préoccuper de la nature des sels dont la réaction alcaline se manifeste, on trouve que 1 litre d'eau de la source Bayen exige, pour être saturée, 0^{gr},1030 d'acide sulfurique réel. L'alcalinité est due en partie au composé sulfuré, en partie à des carbonates ou à des silicates qui l'accompagnent. Si nous attribuons au sulfure la part qui lui revient, soit 0^{gr},0735 d'acide pour 0^{gr},0717 de monosulfure de sodium, il reste 0^{gr},0295 d'acide, qui ont dû être saturés par les carbonates ou les silicates. N'est-il pas évident que, du moment où la quantité des sels à réaction alcaline est supérieure à celle qui serait nécessaire pour saturer l'acide sulfurique mis en liberté pendant la réaction du sulfate de plomb sur un sulfhydrate, l'eau désulfurée par le sulfate de plomb ne peut pas être acide?

L'auteur de la note du 21 septembre pourra s'assurer, s'il veut bien vérifier ses calculs, que ce qu'il a écrit n'est pas seulement inexact, mais impossible, car 0^{gr},0717 de monosulfure de sodium, ou 0^{gr},0514 de sulfhydrate, quantités qui s'équivalent, ne peuvent pas, en agissant sur un excès de sulfate de plomb, introduire dans l'eau minérale, par suite de la double décomposition, 0^{gr},1071 d'acide sulfurique, ainsi qu'il l'a écrit. Cette quantité d'acide sulfurique représentait 0^{gr},0428 de soufre et non 0^{gr},0294 et 0^{gr},1044 de monosulfure de sodium, au lieu de 0^{gr},0717, ou 0^{gr},0749 de sulfhydrate, au lieu de 0^{gr},0514.

Il est évident d'ailleurs que la quantité d'acide sulfurique

introduite dans l'eau minérale, par suite de la réaction du sulfate de plomb, doit être la même, quelle que soit la nature du composé : on a en effet, dans le cas du monosulfure,

$$2NaS + 2(PbSO^4) = 2PbS + 2(NaSO^4)$$

et, dans le cas de sulfhydrate,

$$NaSHS + 2(PbSO^4) = 2PbS + NaSO^4 + HSO^4.$$

L'excès d'acide sulfurique signalé par l'auteur de cette note est donc inexplicable.

Note sur le sulfocarbonate de baryte; par M. THENARD. — On sait que M. Dumas a proposé l'emploi des sulfocarbonates pour la destruction du phylloxera ; il y a donc intérêt à en étudier la préparation.

Quand on agite pendant quelques minutes seulement, une solution de sulfure de baryum tant soit peu concentrée avec du sulfure de carbone, il se précipite bientôt une poudre jaune serin, cristalline et très-dense, qui n'est que du sulfocarbonate de baryte; pour le purifier, on le lave à l'alcool, qui enlève l'excès de sulfure de carbone et on le dessèche dans le vide.

La préparation de ce sel en grand est très-simple ; elle comprend les opérations suivantes : 1° Étant donné des eaux-mères de sulfocarbonate de baryte, provenant des préparations antérieures, on y verse une solution de sulfure de baryum à la température de 30 à 40°; 2° On verse dans ce mélange une dose de sulfure de carbone un peu inférieure à celle qu'il pourrait absorber, et l'on agite de temps à autre pendant cinq ou six heures, on verse dans un vase le sulfocarbonate de baryte précipité, et vingt-quatre heures après, on décante le liquide qui le surnage; 3° Les eaux ainsi décantées sont traitées par une nouvelle dose de sulfure de carbone; on agite longtemps et il se précipite une nouvelle quantité de sulfocarbonate de baryte, d'un aspect cristallin; on décante les eaux-mères proprement dites, celles dont il a été question à l'opération n° 1 ; 4° Arrivé à ce point, on jette toute la préparation dans l'un des vases où l'on veut accumuler le sulfocarbonate solide.

Les liquides les plus concentrés ne commencent à cristalliser que vers 70°.

Le sulfocarbonate de baryte étant très-peu soluble dans l'eau, M. Thenard s'est demandé s'il ne serait pas préférable d'employer le sulfocarbonate de potasse pour détruire le phylloxera. Il se propose d'étudier le meilleur moyen de transformer le sel de baryte en sel de potasse.

La fabrication en grand du sulfocarbonate de potassium n'exige pas l'intervention de l'alcool comme on le pensait généralement. On l'obtient en agitant un équivalent de sulfure de potassium dissous dans l'eau avec un équivalent de sulfure de carbone.

Action de la chaleur sur le phénylxylène; par M. Barbier. — M. Barbier a préparé un nouveau carbure, qu'il appelle *phénylxylène*, par la réaction de la poudre de zinc sur un mélange de benzine et d'éther tolychlorhydrique. Cet éther avait été obtenu en faisant agir le chlore sur le xylène en vapeur; il bouillait de 192 à 196°; mélangé avec trois fois son volume de benzine pure et chauffé en présence de la poudre de zinc, il donne lieu à une réaction assez vive accompagnée d'un dégagement abondant d'acide chlorhydrique.

Le produit de la réaction, soumis à un grand nombre de distillations fractionnées, donne un carbure liquide bouillant entre 270 et 280°, d'un densité égale à 1,01, d'une odeur douce légèrement alliacée et présentant une fluorescence bleue. Il est composé de 92 de carbone et de 8 d'hydrogène p. 100. Sa formule est :

$$C^{28}H^{14} = \underset{\text{Benzine.}}{C^{12}H^{6}} + \underset{\text{Xylène.}}{C^{16}H^{10}} - H^{2}.$$

Introduit dans un tube et chauffé au rouge sombre, le phénylxylène donne de l'hydrogène, de l'anthracène, de la benzine, du xylène.

L'équation suivante rend compte de la formation de ces divers composés :

$$2C^{28}H^{14} = C^{28}H^{10} + C^{12}H^{6} + C^{16}H^{10} + H^{2}.$$

Analyse des divers morceaux de viande de bœuf, de veau, de mouton et de porc, vendus couramment à la halle de Paris, en 1873 et 1874; par M. Mène. — Pour faire l'analyse de ces viandes, M. Mène a séparé les os, puis choisi une certaine quantité de chair qu'il a découpée en un certain nombre de morceaux d'un poids égal et qu'il a traités ensuite : 1° par le sulfure de carbone pour enlever les matières grasses; 2° au bain-marie, à 100°, pour doser l'humidité et l'eau de composition; 3° par l'eau froide, sur de la viande hachée, additionnée d'acide chlorhydrique, puis par l'ammoniaque pour en retirer l'albumine et la fibrine; 4° par l'eau bouillante pendant une heure pour en extraire la gélatine; 5° la viande a été incinérée dans le mouffle d'un fourneau à coupelle pour obtenir les sels minéraux; 6° et enfin on a enlevé le tissu cellulaire, les filaments et les nerfs. Dans une autre série d'analyses, l'auteur a déterminé la composition élémentaire de ces viandes.

Nous résumons dans les deux tableaux suivants les principaux résultats obtenus par M. Mène.

PRINCIPES ÉLÉMENTAIRES.	VIANDE DE BŒUF.							
	Côte longe.	Filet.	A-loyau.	Gite à la noix.	Cu-lotte.	Poi-trine.	Faux filet.	Entre-côte.
Azote	2,37	3,51	3,06	3,11	3,55	4,28	4,51	3,35
Carbone	25,78	22,56	23,82	22,47	19,18	22,34	21,74	22,46
Hydrogène	7,89	8,15	8,38	8,02	8,42	8,06	8,21	8,12
Sels	1,01	0,75	0,92	0,90	1,01	0,79	2,00	0,95
Oxygène et perte	62,95	65,02	66,82	63,50	68,08	64,52	63,52	65,10
Dans les cendres : acide phosphorique	»	»	0,38	0,30	0,19	»	0,21	0,29
Eau	68,50	71,20	74,60	68,91	72,50	72,10	71,40	72,10
Matières grasses	6,35	9,86	5,42	4,16	5,16	7,46	9,60	6,40
Sels	1,01	0,75	0,92	0,90	1,01	0,79	2,00	0,95
Matières albumineuses	3.16	2,01	2,50	4,05	3,65	4,11	2,71	4,72
Nerfs, tendons, fibres, etc.	13,20	11,46	13,54	13,58	0,50	10,60	8,18	10,10
Matières gélatineuses et perte	7,76	4,71	3,01	18,45	7.18	4,93	6,10	5,71

PRINCIPES ÉLÉMENTAIRES.	VIANDE DE VEAU.			VIANDE DE MOUTON.		VIANDE DE PORC.		
	Poitrine.	Côtelette.	Rouelle.	Gigot.	Côtelette.	Côtelette.	Jambon.	Jambon salé.
Azote.	2,30	2,52	3,12	1,68	1,59	2,16	3,14	4,26
Carbone.	22,70	22,52	22,75	28,84	27,31	32,57	34,10	37,37
Hydrogène.	7,98	8,08	8,07	8,83	9.48	8,00	8,10	7,02
Sels.	1,77	1,65	1,54	1,47	1,62	0,95	1,14	6,41
Oxygène et perte.	65,24	65,28	64,62	59,28	59,89	56,30	58,52	44,92
Dans les cendres : acide phosphorique.	0,10	0,06	0,12	0,06	0,18	»	»	»
Eau.	69,66	72,66	72,50	75,50	75,50	78,00	69,60	62,58
Matières grasses.	7,42	5,12	2,68	8,76	8,55	8,65	8,28	8,68
Sels.	1,77	1,65	1,54	1,47	1,62	0,95	1,14	6,41
Matières albumineuses.	1,52	1,38	2,08	3,82	3,54	2,08	3,80	8,58
Nerfs, tendons, fibres.	6,49	6,71	8,14	10,28	10,50	10,46	7,10	11,21
Matières gélatineuses.	14,12	12,52	13,11	0,15	0,28	4,85	13,07	2,52

Ces chiffres montrent, comme on pouvait le prévoir, que la composition de la viande n'est pas la même dans toutes les parties d'un même animal et que, par conséquent, il y a des portions qui sont plus ou moins riches en certains principes. Les résultats obtenus par M. Mène fournissent certainement des renseignements utiles, mais l'analyse élémentaire ne suffit pas pour déterminer le pouvoir nutritif des viandes. Ainsi l'albumine et la fibrine ont à peu près la même composition et cependant leur valeur alimentaire est bien différente. Il faut donc tenir compte de la forme des aliments.

Action du chloroforme sur l'éther acétique sodé; par MM. Oppenheim et Pfaff. — Si l'on introduit lentement dans une cornue remplie d'un mélange d'éther acétique et d'éther acétique sodé, et munie d'un réfrigérant ascendant, la quantité de chloroforme correspondant au poids du sodium employé, on voit s'établir tout de suite une réaction violente; on la ralentit d'abord en refroidissant la cornue et, à la fin, on chauffe au bain-marie. Il se forme un nouvel acide dont l'éther n'est pas distillable. Les auteurs l'ont saponifié en ajoutant au mélange trois fois son volume d'une solution de soude et en chauffant jusqu'à ce que un petit échantillon du liquide mélangé à de l'acide chlorhydrique ne donnât plus de gouttes huileuses, mais bien un précipité floconneux et légèrement coloré. On interrompt alors la saponification, on ajoute un

excès d'acide chlorhydrique, on recueille le précipité sur un filtre, on le lave et on le dissout dans de l'eau chaude. En décolorant par le charbon animal et évaporant la solution, on obtient le nouvel acide sous forme de petites aiguilles incolores, légères et soyeuses.

Cet acide est soluble dans l'alcool et dans l'éther, peu soluble dans l'eau froide, déplace l'acide carbonique du carbonate de baryte précipité et donne avec cette base un sel très-soluble dans l'eau et cristallisant en aiguilles microscopiques. Il correspond à la formule brute $C^9H^8O^5$. Le sel de baryum a pour formule $C^9H^6Ba^2O^5$, 1 1/2 H^2O et le sel de potasse $C^9H^6K^2O^5$, H^2O.

Cet acide appartient à la série aromatique; en effet, si l'on distille le sel de baryte avec un excès de chaux, on recueille la quantité presque théorique d'un liquide sentant la créosote, colorant en bleu une solution de chlorure ferrique, soluble dans la potasse, presque insoluble dans l'eau et distillant à la température de 200°. L'analyse et la densité de vapeur confirment que ce liquide est du *crésol* pur.

Le nouvel acide ne diffère d'un acide aromatique et bibasique bien connu, l'*acide uvitique* $C^9H^8O^4$ que par un atome d'oxygène; aussi les auteurs lui ont-ils donné le nom d'*acide oxuvitique*, jusqu'ici inconnu, et qui résulte de la réaction indiquée plus haut.

Pour expliquer la formation de l'acide oxuvitique, les auteurs admettent qu'une molécule de chloroforme, CH^3Cl, agit sur deux molécules d'éther acétylo-acétique sodé, $C^2HONa(C^2H^3O)OC^2H^5$. (Deux atomes d'hydrogène de l'éther acétique ou acétate d'éthyle, C^2H^3O, OC^2H^5, sont remplacés dans ce composé par un atome de sodium et une molécule d'acétyle C^2H^3O.) Le chlore du chloroforme s'empare du sodium et de l'hydrogène.

Les formules rationnelles des acides uvitique et oxuvitique seraient les suivantes d'après les auteurs :

$$C^6H^3\begin{cases} CH^3. \\ CO.OH. \\ CO.OH. \end{cases}$$

Acide uvitique.

$$C^6H^2\begin{cases} OH. \\ CH^3 \\ CO.OH. \\ CO.OH. \end{cases}$$

Acide oxuvitique.

P.

REVUE PHARMACEUTIQUE.

Sur un nouveau dissolvant du phosphore; par M. GERRARD. — Le sulfure de carbone, le chloroforme, l'éther, l'alcool, l'huile d'amande douce, le beurre de cacao, etc., ont été tour à tour employés comme dissolvants du phosphore pour introduire ce corps simple dans des masses pilulaires; le sulfure de carbone est, parmi ces substances, celle qui le dissout en plus grande quantité.

La nouvelle substance que propose M. Gerrard est la résine, celle qui forme le résidu de la distillation de la térébenthine; elle peut dissoudre jusqu'à 4 p. 100 et plus de phosphore. Il donne à cette nouvelle préparation le nom de *résine phosphorée*. Voici comment on la prépare : on prend un flacon bouché, à large ouverture et en verre fort, on le pèse, on le chauffe et on le remplit presque complétement de résine fondue; on le pèse de nouveau, et pour chaque 96 parties on en prend 4 de phosphore. On s'assure que la résine a conservé sa fluidité, et, s'il en est ainsi, on introduit le phosphore et l'on attache solidement le bouchon. On place le flacon dans un bain de sable préalablement chauffé, et l'on fait digérer à une température de 200° C., en agitant fréquemment jusqu'à dissolution complète.

La résine doit être exempte d'eau, et il y a certaines précautions à observer. En ajoutant le phosphore, il faut, autant que possible, le mettre en un seul morceau et avoir soin que la résine soit bien liquide, afin qu'il s'enfonce au-dessous de la surface et se trouve immédiatement recouvert; autrement il prendrait feu. Il est nécessaire aussi que le flacon dans lequel on opère soit presque entièrement rempli, sans cela il y a de grandes chances d'accidents, et de plus le phosphore volatilisé se dépose dans le haut du flacon. Il faut placer un thermomètre dans le bain de sable et maintenir la température entre 200 et 210°. A une chaleur plus forte, la résine entre en ébullition et le phosphore peut prendre l'état amorphe.

Quand la résine est en partie refroidie, on l'enlève du flacon qui la renferme.

La formule proposée pour l'emploi de cette résine phosphorée est la suivante :

Résine phosphorée à 4 p. 100 et sucre blanc pulvérisé, quantité suffisante pour faire des pilules renfermant chacune 1 milligramme de phosphore. Après avoir pulvérisé la résine, on ajoute le sucre, et l'on fait une masse pilulaire au moyen de la teinture de baume de Tolu ; quelques gouttes suffisent.

Les pilules ainsi préparées sont d'une bonne consistance et conservent très-bien leur forme ; elles ont une très-légère odeur phosphorée qui peut être facilement masquée par une légère addition d'essence de menthe. L'expérience clinique a prouvé que les propriétés thérapeutiques du phosphore ne sont ni affaiblies ni modifiées par la combinaison avec la résine.

M. Abraham a fait observer avec raison que le procédé de M. Gerrard exige une température élevée qui peut être une cause de dangers pour l'opérateur et amener l'oxydation du phosphore ou son passage à la modification amorphe. Il conseille, pour obvier à ces inconvénients, d'avoir recours à une résine fusible au-dessous du point d'ébullition de l'eau et en même temps plus dense que ce liquide. Il propose le baume de Tolu qui remplit ces deux conditions. La préparation ainsi obtenue, examinée au miscroscope, ne présente aucune parcelle de phosphore indissoute, et si dans l'obscurité on la frotte entre les doigts, il se produit une phosphorescence répartie uniformément dans toute la masse.

Le baume de Tolu phosphoré de M. Abraham est donc une préparation préférable à la résine phosphorée de M. Gerrard ; mais ne vaut-il pas mieux, comme on le fait en France, employer le phosphore dissous dans l'huile et sous la forme de capsule, ou dissous dans du beurre de cacao, et sous la forme de bols roulés dans une poudre inerte, telle que le sucre ou la poudre de réglisse ?

Sur le blanchiment de l'ivoire et des os ; par M. Cloez. — M. Cloez vient de faire connaître un procédé qui permet de blanchir d'une manière parfaite l'ivoire et les os. On peut,

à l'aide de ce moyen, faire disparaître non-seulement la couleur jaunâtre et graisseuse, mais encore l'odeur désagréable que répandent les squelettes. Ce procédé consiste dans l'emploi de l'essence de térébenthine qui est un excellent dissolvant des corps gras.

Comme l'odeur de cette huile essentielle peut incommoder les personnes qui se trouvent dans le voisinage des récipients, M. Cloez conseille de mettre à l'air les vases où les objets à désinfecter tremperaient dans l'essence. Au bout de très-peu de temps, on s'aperçoit que l'odeur cadavéreuse des os a disparu, et que les os sont devenus d'une blancheur éblouissante. Le même procédé appliqué à l'ivoire, donne un blanchiment parfait. Une exposition de trois à quatre jours au soleil, dans de l'essence de térébenthine, rectifiée ou non, suffit pour un blanchiment complet; à l'ombre, il faut un peu plus de temps. Une précaution essentille à prendre est de placer les objets qu'on veut blanchir sur de petits chevalets en zinc qui les soutiennent à quelques millimètres au-dessus du fond de la caisse vitrée dans laquelle on les place pour ce bain. L'essence de térébenthine est, en effet, un oxydant très-puissant, et c'est en vertu de cette propriété qu'elle agit; le produit de cette combustion forme un liquide acide qui s'étend en couches minces au fond de la caisse, et, si les objets mis à blanchir trempaient dans cette liqueur acide, ils seraient promptement attaqués par elle.

M. Cloez a remarqué que l'action de l'essence de térébenthine ne s'exerce pas seulement sur les os et l'ivoire, mais encore sur le bois et d'autres corps. Le hêtre, le charme, l'érable fournissent d'excellents résultats; le liége est blanchi très-rapidement.

L'essence de térébenthine n'est pas la seule huile essentielle qui jouisse de cette propriété. L'essence de citron et les autres isomères de l'essence de térébenthine produisent le même effet.

Sur un moyen de désinfecter le sulfure de carbone; Par M. Yvon. — Le sulfure de carbone, à cause de son prix peu élevé, a été employé comme anesthésique pour les grands

animaux. La mauvaise odeur que dégage celui que l'on trouve dans le commerce était un obstacle à cet usage. Jusqu'ici, bien qu'un certain nombre de procédés aient été proposées, on se servait surtout du mercure métallique ou du sublimé corrosif, pour désinfecter le sulfure de carbone.

Le procédé que M. Yvon propose consiste à mettre le sulfure de carbone en contact avec de la tournure de cuivre. Il n'est pas nécessaire d'agiter. Bientôt le sulfure de carbone devient incolore ; il possède alors une odeur éthérée qui n'a rien de désagréable.

Millon avait déjà employé le cuivre réduit dans le même but.

Sur les feuilles de Buku ou Buchu; par M. FLUCKIGER. — Les feuilles de Buku viennent du Cap, où elles sont fournies par un végétal de la famille des Rutacées; elles ont une odeur qui rappelle celle de la menthe poivrée.

L'huile essentielle de ces feuilles laisse déposer au bout d'un temps très-long et par le froid un camphre bien cristallisé qui fond à 85°, et se sublime à 110°. Ce camphre est soluble dans le sulfure de carbone et cristallise en belles aiguilles qui paraissent être du camphre de menthe. Les analyses élémentaires donnent C = 74,08, H = 9 à 10; mais l'auteur n'a pu en déduire une formule.

L'huile essentielle ne bout pas au-dessous de 200°; après rectification sur le sodium, elle correspond à la formule $C^{10}H^{16}O$ (équivalent : $C^{20}H^{16}O^{2}$). L'huile essentielle brute dévie le plan de polarisation à gauche.

L'infusé aqueux des feuilles contient une matière mucilagineuse et un corps qui se rapprocherait, d'après l'auteur, du quercitrin. (*Rép. de pharmacie.*)

Formules pour l'application externe de l'hydrate de chloral. — Le titre des solutions peut varier à l'infini. Voici les formules les plus employées par M. le Dr Dujardin-Beaumetz :

1° Hydrate de chloral	10	grammes.
Eau distillée	1000	—
2° Hydrate de chloral	10	grammes.
Eau distillée	500	—

M. Dujardin-Beaumetz conseille, dans certains cas, de dissoudre l'hydrate de chloral dans la glycérine et d'appliquer ce topique sur les plaies ou en injections. Voici le mélange dont il se sert :

Hydrate de chloral.	10 grammes.
Glycérine.	50 —

M. le Dr Martineau, lorsque le pouvoir désinfectant des solutions chloralées n'est pas assez puissant, conseille de les mélanger avec l'alcoolé d'essence d'Eucalyptus. Voici cette formule :

Eau chloralée au 100e.	1,000 grammes.
Alcoolé d'essence d'Eucalyptus.	4 à 5 cuillerées.

L'alcoolé d'essence d'Eucalyptus se prépare en ajoutant 10 grammes d'huile essentielle d'Eucalyptus à 1,000 grammes d'alcool. (*Bull. thérapeutique.*)

T. G.

Sur un faux gingembre blanc; par M. PATROUILLARD, pharmacien à Gisors.

Guibourt, dans son *Histoire naturelle des drogues simples* (t. II, p. 203, 4e édition), dit, à propos du gingembre blanc : « Il est possible même qu'on prépare un faux gingembre blanc, en mondant le gingembre gris de son écorce et le blanchissant avec de l'acide sulfureux, du chlorure de chaux, ou même seulement extérieurement avec de la chaux. »

J'ai trouvé il y a quelque temps, dans le commerce de la droguerie, du gingembre blanchi à l'aide de l'une des substances qui viennent d'être énumérées, par la chaux.

Le gingembre en question offrait une couleur d'un blanc mat, et sa surface n'était point striée longitudinalement comme celle du vrai gingembre blanc.

Après qu'on l'a tenu entre les doigts, il les laisse recouverts d'une poussière blanche qui se détache facilement de sa surface, et dont j'ai pu me procurer une petite quantité, en la grattant avec un canif.

Cette poudre, examinée au microscope, montra une petite

quantité de corps granuleux, sphériques ou discoïdes, incolores, mais qui bleuissent franchement lorsqu'on les imprègne de teinture d'iode; ils sont donc de nature amylacée. On vit, en outre, une multitude de fragments opaques, très-petits, irréguliers, et sur lesquels la teinture d'iode n'eut pas d'action apparente au microscope.

Une certaine quantité de cette poudre a été traitée par l'acide acétique étendu : la liqueur acétique, contenant un excès d'acide, a donné immédiatement par l'oxalate d'ammoniaque un précipité blanc, insoluble par conséquent dans l'acide acétique, mais se dissolvant facilement dans l'acide chlorhydrique; ce précipité est donc de l'oxalate de chaux.

Les essais précédents font voir que la poudre détachée du gingembre soumis à l'examen est formée en majeure partie par un composé calcaire, bien certainement par du carbonate de chaux, et que ce gingembre a été donc blanchi à la chaux; pratique que Guibourt, ainsi que je l'ai rapporté en commençant, suppose être employée par les commerçants déloyaux, mais sans paraître cependant l'affirmer.

Une telle falsification ne doit pas être tolérée, d'abord parce que le gingembre blanc faux est beaucoup moins actif que le vrai, au point de vue médical, et ensuite parce que sa valeur commerciale est cinq fois moindre que celle du gingembre blanc véritable (1).

SÉANCE DE LA SOCIÉTÉ DE PHARMACIE DE PARIS DU 7 OCTOBRE 1874.

Présidence de M. Regnauld.

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et adopté.

La correspondance manuscrite comprend :

1° Une note de M. Stanislas Martin, accompagnant un échan-

(1) M. Th. Gardside a récemment examiné un échantillon de gingembre blanchi artificiellement. L'enduit minéral a donné à l'analyse les résultats suivants pour 100 parties : Chlorure de calcium, 4,98; carbonate de chaux, 87,12; sulfate de chaux et autres sels, 7,90. (*Pharm. Journ. and Trans.*, avril 1874, p. 831.) C. M.

tillon de feuilles du *Jacaranda bresiliana* (Persoon), appelé vulgairement *caroba*. Ces feuilles, dont il fait hommage à l'école, sont employées au Brésil comme stimulantes.

Notre collègue présente également un curieux échantillon de verre modifié par un séjour de plusieurs siècles dans un tumulus gallo-romain.

2° Une lettre de M. Gazel-Vasquez, de Santiago, qui demande a être compris parmi les candidats au titre de membre correspondant étranger, et qui envoie la liste de ses titres. Cette demande, appuyée par MM. Schaeuffèle et Wurtz, est renvoyée à une commission composée de MM. Grassi et Latour.

3° Une lettre de M. Clanet jeune, fabricant de cires à Lavelanet (Ariége), qui demande des renseignements sur la couleur bleue qui se développe au contact de l'acide oléique et de la colophane, et qui aurait été signalée pour la première fois à la Société par M. Barreswill, l'un de ses membres.

4° Une note de M. Démétrius Phollides, de Bukarest, sur l'émulsion de lycopodium que l'on prépare en Allemagne au moyen de la gomme, et pour laquelle il indique un mode de préparation qui supprime tout intermède.

A l'occasion d'un procédé récemment proposé par M. Phollides pour la préparation des suppositoires composés, M. Berlandt, pharmacien de la même ville, annonce à la Société que ce procédé est employé depuis plus de quinze ans en Roumanie.

5° Une lettre adressée de New-York, par l'éditeur d'un très-bel ouvrage intitulé : *Histoire des oiseaux de l'Amérique du Nord*. La publication de eet ouvrage est due à MM. Baird, Brewer et Ridgway.

6° Une lettre de M. Ansel Griffith, qui demande à la Société le titre de membre correspondant, et qui envoie à l'appui de sa candidature la liste de ses titres. Cette lettre est renvoyée à la commission précédemment nommée, composée de MM. Grassi et Latour.

La correspondance imprimée comprend : la huitième édition du Traité de pharmacie de Soubeiran, publiée par M. Regnauld, qui en fait hommage à la Société; une thèse sur la jusquiame et l'hyoscyamine, par M. Thibaut; une notice bio-

graphique du Dr D. Juan, Pou y campos; deux numéros du Journal de pharmacie de Bordeaux; trois numéros du Journal de pharmacie d'Alsace-Lorraine; le Moniteur thérapeutique; trois numéros du Bulletin de la Société royale de Bruxelles; trois numéros du Journal de pharmacie de Philadelphie; six numéros de la Gazette médicale de Bordeaux; un numéro du Journal de pharmacie néerlandaise; trois numéros du Journal de pharmacie et de chimie; un numéro des Comptes rendus de l'Académie des sciences contenant les discours prononcés sur la tombe de M. Élie de Beaumont; six numéros du Journal de pharmacie qui se publie à Vienne (Autriche); le Bulletin de la Société médicale de l'Yonne; quatre numéros du Pharmaceutical Journal de Londres; trois brochures de M. Jean Texidonéos, de Barcelone, intitulées : 1° *Flore pharmaceutique de l'Espagne;* 2° *Monographies de botanique;* 3° *Note sur le tartre émétique.*

La parole est à M. Poggiale, qui présente un travail de M. Gault, de Nancy, sur la préparation du monobromure de camphre, dont l'emploi commence à se répandre en médecine (1).

M. Bourgoin fait remarquer que l'expression monobromure de camphre, employée par M. Gault, est impropre, et qu'il faut dire camphre monobromé. Il ajoute que c'est à M. Clin que l'on doit, en France du moins, les premiers beaux cristaux de ce corps.

M. Méhu rappelle que M. Maisch, de Philadelphie, a déjà publié un travail sur ce corps.

M. Poggiale fait observer que M. Gault rappelle dans sa note les recherches de M. Maisch.

M. Poggiale présente en outre un travail de M. Vidau, pharmacien-major en Afrique, ayant pour titre : *Action de la lumière solaire sur l'iodure de potassium.* M. Vidau a constaté qu'une solution au dixième d'iodure de potassium prend une couleur jaunâtre sous l'influence de la lumière solaire, par suite de la décomposition de ce sel. M. Poggiale analyse le mémoire de M. Vidau, et il ajoute que ce fait paraît avoir

(1) La note de M. Gault sera publiée prochainement dans ce Recueil.

une grande importance au point de vue du dosage de l'ozone à l'aide du papier ioduré et amidonné. (Voir page 349.)

M. Buignet demande si l'iodure de potassium sur lequel ont porté les expériences de M. Vidau était chimiquement neutre, ou s'il renfermait, comme tous les iodures de potassium du commerce, une quantité plus ou moins grande de carbonate de potasse. La présence de ce sel étranger ne doit pas être indifférente au point de vue de la stabilité de l'iodure.

M. Méhu fait observer que l'on pourrait attribuer dans une certaine mesure la coloration produite à l'action du chlorure de chaux que l'on emploie toujours pour blanchir le coton.

M. Poggiale répond à cette observation que M. Vidau a fait plusieurs expériences dans des flacons de verre et sans coton. La décomposition de l'iodure de potassium ne peut donc pas être attribuée au chlorure de chaux.

M. Guichard rappelle des expériences anciennes dans lesquelles le papier ioduré amidonné, placé dans un tube exposé au soleil, se colorait en bleu.

M. Poggiale dit que dans plusieurs expériences de M. Vidau, la solution d'iodure de potassium n'était pas mêlée avec l'eau amidonnée. En ce qui concerne le papier ioduré et amidonné, M. Vidau n'a pas manqué de rappeler les recherches de M. Cloez.

M. Latour dit que la communication de M. Vidau présente un grand intérêt au point de vue de la recherche de l'ozone dont le réactif est précisément le papier ioduré amidonné. Il demande à M. Poggiale si l'auteur a fait des expériences à l'abri du contact de l'air; car il a vu, lui-même, en recherchant les conditions de transformation des azotates en azotites dans une solution acidulée et renfermant comme réactifs de l'empois d'amidon et de l'iodure de potassium, que la présence de l'air était indispensable pour la production de la coloration bleue de l'amidon, coloration caractéristique de la réaction.

Comme M. Buignet, M. Latour demande si l'iodure employé était alcalin, car, additionné de 1 p. 100 seulement de carbonate de potasse, il se colore spontanément en jaune et ne se conserve bien qu'avec une addition de 3 p. 100 de sel alcalin.

M. Poggiale, tout en reconnaissant l'intérêt des observations de M. Latour, pense que ses objections n'atteignent pas les expériences de M. Vidau, qui a opéré comparativement à la lumière solaire, dans l'obscurité et sur des solutions ne contenant pas d'amidon.

M. Bourgoin présente à la Société deux produits, l'un liquide, le *perbromure d'acétylène*, l'autre, solide, que l'auteur désigne sous le nom d'*hydrure d'éthylène tétrabromé*. Une étude attentive a démontré que ces deux corps étaient isomériques (1).

M. Roucher montre à la Société un liquide coloré présentant un dichroïsme très-prononcé, et qui est obtenu en traitant l'essence de menthe dans certaines conditions par l'acide acétique. (Voir page 354.)

M. Méhu lit une note de M. Ch. Patrouillard sur un échantillon de gingembre blanç falsifié à l'aide d'un gingembre gris de valeur moindre, et blanchi à l'aide d'amidon et de carbonate de chaux. (Voir page 379.)

M. le président demande à M. Méhu qui avait été délégué au Congrès de Saint-Pétersbourg, de vouloir bien rendre compte à la Société de la mission qui lui avait été confiée.

M. Méhu n'ayant pas encore reçu certains documents qui lui sont nécessaires, prie la Société de vouloir bien lui accorder jusqu'à la prochaine séance pour présenter son compte rendu. Il donne cependant quelques renseignements sur les travaux du Congrès et quelques détails sur le cordial accueil qui lui a été fait. Enfin il présente des échantillons de la plante *Artemisia cina* qui fournit le véritable semen-contra et qu'il doit en grande partie à l'obligeance de M. Dragendorff. Ces échantillons sont remis à M. Planchon pour les collections de l'école.

M. Planchon fait remarquer au sujet de cette communication que le semen-contra, qu'on a longtemps attribué à l'*Artemisia contra*, est réellement fourni par l'*Artemisia cina* dont M. Méhu vient de présenter des échantillons.

La séance est levée à quatre heures.

---

(1) Cette note sera publiée dans le cahier de décembre.

REVUE MÉDICALE.

*Note relative à l'action de la muscarine (principe toxique de l'*Agaricus muscarius*) sur les sécrétions pancréatique, biliaire, urinaire;* par M. J. L. Prevost, de Genève.

Dans une note que je présentai à la Société de Biologie dans sa séance du 25 avril 1874, je résumai le résultat d'expériences faites avec le principe toxique de l'*Agaricus muscarius*.

Dans ces premières expériences, j'étudiai l'action de la muscarine :

1° Sur le *cœur*, qu'elle arrête en diastole par excitation des centres nerveux d'arrêt intracardiaques; 2° sur l'*intestin* et la *vessie*, sur lesquels elle produit d'énergiques contractions; 3° sur la *pupille*, qu'elle contracte; 4° enfin sur les sécrétions de la salive, des larmes, du mucus intestinal qu'elle excite énergiquement.

Mes expériences confirmaient les résultats obtenus avant moi par MM. Schmiedeberg et Koppe en y ajoutant quelques détails nouveaux. Comme MM. Schmiedeberg et Koppe, j'observai l'action antagoniste que possède l'atropine, qui fait cesser immédiatement les phénomènes produits par la muscarine.

Dans une nouvelle série d'expériences, que je résume aujourd'hui dans cette note, j'ai étudié l'action de la muscarine sur les sécrétions pancréatique, biliaire, urinaire, points que n'avaient pas abordés MM. Schmiedeberg et Koppe, non plus que d'autres auteurs par moi connus.

1° *Action sur les sécrétions pancréatique et biliaire.* — Ces expériences ont été pratiquées sur des chiens, dont j'ai mis à nu l'ouverture des canaux pancréatique et biliaire dans l'intestin, au moyen d'une incision longitudinale du duodénum. D'autres fois j'ai pratiqué, d'après la méthode de M. Cl. Bernard, une fistule pancréatique; mais la première méthode a été le plus souvent employée.

Que l'animal fût en digestion ou qu'il fût à jeun, j'ai vu dans mes expériences la sécrétion pancréatique augmenter notablement à la suite de l'injection de quelques milligrammes de muscarine dans une veine. Cette hypersécrétion cessait à la suite de l'injection intraveineuse de 1 ou 2 milligrammes de sulfate d'atropine.

Le suc pancréatique, recueilli même chez un animal qui était à jeun depuis vingt-quatre heures, a bien émulsionné de l'huile d'olive.

J'ai observé aussi une forte augmentation de la sécrétion biliaire. La bile, dont l'écoulement était faible avant l'injection de muscarine, s'écoulait à flots de suite après cette injection. Cette hypersécrétion biliaire a toujours cessé, et l'écoulement de la bile est redevenu ce qu'il était avant l'injection de muscarine, quand j'injectai de l'atropine dans le système veineux.

Ces expériences ont été répétées nombre de fois sur des animaux différents et ont toujours donné le même résultat.

Action sur la sécrétion urinaire. — Mes expériences ont consisté à étudier les modifications produites dans l'écoulement de l'urine par les uretères, à la suite d'une injection intraveineuse de muscarine. Elles ont été faites sur des chiens, des chats, des lapins.

Pour étudier la sécrétion urinaire, j'ai, dans mes premières expériences, placé des tubes dans les uretères de chiens dont j'avais ouvert l'abdomen ; mais j'ai obtenu plus tard de meilleurs résultats en observant directement l'écoulement des uretères dans la vessie, et cela par le procédé suivant, très-facilement applicable au lapin.

Une incision longitudinale est pratiquée au-dessus du pubis, sur la ligne médiane des parois abdominales, dans une étendue suffisante pour opérer une hernie de la vessie. Cet organe est fendu longitudinalement, dans toute sa hauteur, et les bords de la plaie suturés des deux côtés aux lèvres de la plaie abdominale. Cette opération peut être rapidement exécutée et se faire sans hernie de l'intestin. L'expérimentateur est alors en présence d'une exstrophie artificielle de la vessie et peut observer l'écoulement de l'urine par les uretères.

Ce procédé a le grand avantage de ne pas modifier la sécré-

tion urinaire, comme le fait souvent l'introduction d'un tube dans l'uretère.

On voit alors l'urine s'écouler alternativement à intervalles de plusieurs secondes par chaque uretère, sous forme de petites éjaculations coïncidant avec la terminaison de la contraction vermiculaire de l'uretère, que l'on voit très-bien se propager jusqu'à la vessie. L'orifice de l'uretère dans la vessie devient béant au moment de chaque écoulement d'urine et paraît s'ouvrir activement. L'écoulement de l'urine par les deux uretères est habituellement alternatif; de temps en temps il devient simultané. Il se produit à l'état normal chez le lapin de sept à dix écoulements des uretères par minute.

Après avoir observé cet écoulement pendant un certain temps et m'être rendu compte, soit du nombre moyen des éjaculations des uretères, soit de la quantité approximative d'urine qui s'écoule chaque fois, je fais l'injection de muscarine dans une veine, et je puis facilement apprécier, de seconde en seconde et de minute en minute, les modifications produites dans la sécrétion urinaire.

Dans huit expériences ainsi pratiquées j'ai toujours vu l'injection de muscarine dans les veines diminuer l'excrétion urinaire et la tarir même presque complétement quand la dose était forte. Dans toutes ces expériences, les sécrétions lacrymale, salivaire, biliaire, étaient au contraire considérablement augmentées. La sécrétion urinaire forme ainsi un contraste frappant avec les autres sécrétions, qui sont augmentées par la muscarine.

Chose remarquable, il suffit alors d'injecter quelques milligrames d'atropine dans les veines pour voir se rétablir l'excrétion urinaire qui redevient ce qu'elle était avant l'injection de muscarine.

Dans plusieurs des expériences que j'ai faites sur le lapin, j'ai observé de plus que l'urine, qui était claire au début de l'expérience, sortait trouble de l'uretère après l'injection d'atropine, présentant un caractère qui est fréquent à l'état normal chez le lapin.

En résumé, la muscarine produit une hypersécrétion du foie et du pancréas et diminue la sécrétion urinaire jusqu'à la sup-

primer presque complétement pendant un certain temps.

Ces phénomènes disparaissent sous l'influence de l'atropine.

L'atropine peut donc à cet égard, comme relativement aux autres phénomènes de l'empoisonnement par la muscarine, être considérée comme douée de propriétés antagonistes à la muscarine.

Note sur le suc intestinal; par M. LEVEN (1). M. Leven pense, contrairement à l'opinion généralement admise, que le suc intestinal est acide et non alcalin. L'erreur des physiologistes qui ont étudié cette question paraît provenir de ce que les expériences ont été faites jusqu'ici en liant à ses deux extrémités un morceau d'intestin et en le fendant après, pour recueillir le suc qu'il contenait et qui était alcalin. Mais cette alcalinité, suivant M. Leven, est due au sérum du sang qu'on fait déverser ainsi dans l'intestin. Les physiologistes ont donc attribué à tort au suc intestinal un caractère qui appartient au sérum.

D'après les expériences de M. Leven, le sucre se digère rapidement et dessèche les intestins. Des intestins découpés en petits morceaux et traités pendant douze heures par l'eau à 40°, rendent l'eau acide et lui communiquent la propriété d'émulsionner les substances grasses. L'intestin serait l'appareil principal de la digestion, tandis que l'estomac ne remplirait que des fonctions de deuxième ordre.

Il résulte des nouvelles recherches de l'auteur · 1° que le gros intestin ne transforme pas les matières féculentes en sucre, n'émulsionne pas les matières grasses et ne produit qu'une très-faible quantité de peptone. Ces propriétés digestives appartiennent à l'intestin grêle seul, qui a le même rôle que le pancréas. 2° Que le suc intestinal est *acide* et *non alcalin*, comme le professent tous les physiologistes. 3° Que l'estomac et l'intestin ne forment pas deux milieux différents séparés l'un de l'autre par le pylore, mais un seul et même milieu destiné à l'élaboration des substances albuminoïdes. L'estomac ne fait que commencer la digestion des substances azotées, il ne peut

(1) Note lue à l'Académie de médecine.

rien ni sur les graisses ni sur les féculents. 4° Enfin, que l'intestin grêle peut suppléer à l'estomac, au pancréas, au fóie et suffit à lui seul à la digestion de tous les aliments.

Empoisonnement accidentel par la digitaline. — M. le docteur Magnin a publié dans la *Gazette hebdomadaire* l'observation suivante :

Mme X..., qui avait envoyé chercher un flacon de granules de digitaline, au lieu de prendre un granule, croyant bien faire, en prend une pincée qu'elle avale dans un peu de tisane, vers neuf heures du soir. Elle est prise, au bout de peu d'instants, d'une anxiété précordiale extrême, sueur froide, nausées; enfin, vers trois heures du matin, elle vomit une demi-cuvette de matières verdâtres et glaireuses, et éprouve une douleur très-vive au niveau de l'estomac.

A huit heures du matin, je me rends auprès d'elle, et elle m'apprend la méprise dont elle est la victime. Je m'empresse de compter les granules restant dans le flacon; il en restait quarante-cinq; la malade en avait donc absorbé quinze, soit 15 milligrammes de digitaline d'Homolle et Quevenne. A ce moment, l'anxiété précordiale était très-vive, les vomissements se répétaient dès qu'on ingérait un liquide quelconque dans l'estomac; le pouls était plein, vibrant, 90 pulsations, les battements du cœur bien rhythmés et très-accentués; la face pâle, les pupilles normales; pas de douleur de tête, mais sueur froide, malaise général, amertume de la bouche; enfin, la malade *urinait très-abondamment*, sans douleur à la région rénale; elle avait toute sa connaissance. Je fis administrer immédiatement du café, une tasse toutes les heures additionnée d'une pincée de poudre de tannin.

A onze heures du matin, c'est-à-dire quatorze heures après l'ingestion de la digitaline, la malade est prise de crampes très-douloureuses dans les cuisses, les mollets, les pieds; ces douleurs, qui arrachent des cris, reviennent tous les quarts d'heure. Le pouls est plein, régulier, sans intermittences. L'anxiété est la même, chaleur modérée, un peu de rougeur de la face. Connaissance parfaite. *Émission considérable d'urines claires.*

A cinq heures du soir, le pouls bat 60 pulsations avec quelques irrégularités; la face est très-injectée, la faiblesse extrême; un lavement a été suivi d'effet. Les vomissements sont moins fréquents, la douleur épigastrique un peu moins vive; la langue est sèche. *Urines toujours très-abondantes;* trois vases pleins dans le courant de la journée; pas de douleurs de tête.

Le 20 au matin, je trouve la malade très-faible; un peu de tendance au sommeil. Les urines sont *complétement supprimées depuis la veille*, et la malade, qui rend très-bien compte de toutes ses sensations, n'éprouve pas le besoin d'uriner.

Les jours suivants, sauf le goût d'amertume très-désagréable dans la bouche et une faiblesse très-grande, tous les symptômes alarmants ont disparu et notre malade présente les battements du cœur secs, brusques et exagérés, le pouls vibrant, plein, qui nous avaient engagé à employer la digitaline.

HYGIÈNE PUBLIQUE.

Utilisation des eaux d'égouts de la ville de Paris pour l'agriculture; par M. DURAND-CLAYE, ingénieur des ponts et chaussées.

M. Durand-Claye a exposé devant la Société d'encouragement les résultats des derniers travaux faits par la ville de Paris pour assurer l'emploi des eaux de ses égouts à des usages agricoles. Ces résultats offrant un grand intérêt au point de vue de l'hygiène, nous croyons devoir reproduire dans ce recueil l'excellent travail de cet ingénieur.

L'assainissement des grandes villes a acquis, depuis quelques années, une telle importance, qu'il devient une des plus grandes préoccupations des administrations municipales. L'habitation et l'existence d'une grande agglomération de population qui est habituée à un bien-être relatif assez grand, le développement de nombreuses usines produisant des quantités considérables de détritus très-altérables, ont compliqué beaucoup les conditions hygiéniques des habitations, et la mortalité est devenue très-grande dans les villes qui n'ont pas su préparer

d'avance des moyens d'assainissement convenables. D'autre part, le sol est devenu imperméable sur des surfaces très-vastes, par suite du pavage des rues et de l'étendue des toitures qui recouvrent les bâtiments. En même temps, les besoins de tous genres des habitants et les nécessités de l'hygiène ont fait amener des eaux fraîches de tous côtés. A Paris, la dérivation de l'Ourcq, celles d'Arcueil, de la Dhuis, de la Vanne, le produit des pompes de Chaillot versent, sur l'emplacement des divers quartiers, des torrents d'eau qui, venue saine et propre, en sort infectée par les matières de toute espèce dont elle s'est chargée.

Il a donc fallu construire des égouts pour évacuer les eaux sales. Dès 1837, on s'est mis à l'œuvre. Il y avait, à cette époque, 67 kilomètres d'égouts; en 1850, leur étendue était de 130 kilomètres, et actuellement elle est de plus de 600 kilom., c'est-à-dire d'une longueur plus grande que la distance de Paris à Bordeaux. Ces égouts se composent d'un réseau qui suit toutes les voies de communication, sur chacune des rives de la Seine, et qui réunit toutes les eaux ménagères et celles du service public dans deux grands collecteurs, un pour chaque rive. Le collecteur de la rive gauche traverse la Seine par un siphon placé en amont du pont de l'Alma; il se joint ensuite au collecteur de la rive droite, et leurs eaux réunies sont déversées dans la Seine, à Clichy, en aval du pont d'Asnières et de Paris. Un troisième réseau reçoit les eaux du versant nord de Montmartre, la Chapelle, Belleville et Saint-Denis; il recueille les eaux de la voirie de Bondy et se jette dans la Seine en amont du canal de Saint-Denis. Cet ensemble d'égouts, prudemment combiné et en voie continuelle d'augmentation, a été justement comparé par M. Dumas au système veineux du corps humain, et il expulse de la cité les matières viciées par l'usage ou impropres à la vie des habitants, tandis que le système artériel de la distribution des eaux potables apporte sans cesse l'eau fraîche qui leur est indispensable.

Le volume des eaux qui s'écoulent ainsi de la ville de Paris est important à connaître. Il est variable suivant les saisons et les manœuvres du service municipal, mais il doit être évalué en moyenne à 260,000 mètres cubes par jour pour le grand collecteur débouchant à Clichy, et à 40,000 mètres cubes pour

le collecteur de Saint-Denis. C'est donc en tout un volume de 220,000 à 250,000 mètres cubes d'eaux impures et troubles qui se déversent tous les jours dans la Seine; 3 mètres cubes par seconde ou environ un vingtième du volume du débit de la Seine entière à l'étiage.

L'eau du grand collecteur contient par mètre cube 2^k,300 de matières étrangères, dont une moitié est formée de détritus solides en suspension et une deuxième moitié se compose de substances solubles, propres à former des engrais. On y trouve par mètre cube 33 grammes de potasse, 43 grammes d'azote et 17 grammes d'acide phosphorique. L'égout de Saint-Denis a des eaux plus impures et fournit par mètre cube 3^k,500 de matières étrangères, dans lesquelles on trouve 140 grammes d'azote.

Ces chiffres montrent à quel point la Seine doit être troublée par l'arrivée de ces eaux d'égout. Elle reçoit, en effet, chaque jour, 300 tonnes de matières solides, formant un volume de 150,000 mètres cubes au moins par an. Ces matières sont éminemment putrescibles, et la fermentation qui s'y est établie dégage des substances gazeuses très-incommodes, mêlées du gaz des marais, brûlant en bleu, tandis que les produits solubles qu'elle forme, se mêlant avec les substances solubles contenues dans les eaux d'égout, vicient l'eau de la rivière jusqu'à de très-grandes distances. Le banc de vase ainsi formé à Clichy a barré la rivière, en a troublé le cours, et a arrêté la navigation; et l'administration a été obligée d'y établir un dragage permanent qui donne lieu à une dépense de près de 200,000 francs par an. Mais, en outre des nombreux inconvénients matériels de cet état de choses, un trouble moral très-grave a été produit dans les populations qui bordent le cours de la Seine, au-dessous de Clichy et aux environs de ce point; des plaintes vives ont été présentées par elles, et il était impossible de ne pas aviser à faire cesser ces conséquences fâcheuses de l'assainissement intérieur de la capitale. On n'avait fait, en effet, que reporter à l'extérieur une partie des causes d'insalubrité dont la grande ville avait voulu se débarrasser.

Les divers moyens qu'on pouvait employer furent successivement examinés. Un service fut créé, en 1866, pour s'occuper

de ces études, et M. Mille, ingénieur en chef, qui en fut chargé, fut envoyé en mission pour étudier ce qui avait été fait à l'étranger à ce sujet. La même question avait, en effet, été examinée en Angleterre et dans plusieurs autres contrées. A Valence, à Milan, à Édimbourg, les eaux d'égout de grandes villes ont été employées à l'arrosage depuis des temps déjà anciens et ont produit d'admirables résultats.

Trois systèmes doivent être examinés avec soin.

Le premier est le filtrage des eaux bourbeuses; mais l'examen qui en a été fait, tant en France que dans d'autres pays, a bientôt montré l'impossibilité de son application sur une grande échelle. Il est, en effet, très-simple de filtrer une petite quantité d'eau, et l'on conçoit qu'on puisse enlever et écarter les dépôts résultant de ce filtrage; mais quand il faut opérer sur 240,000 mètres cubes d'eau par jour, près de 100 millions de mètres cubes par an, et qu'on doit, chaque jour, nettoyer les filtres de 300 tonnes de matières impures, on rencontre des difficultés pratiques qui sont au-dessus de tous les moyens possibles d'exécution. D'autre part, cette filtration ne débarrasserait pas les eaux de toutes les matières solubles qu'elles contiennent, et elle leur laisserait toute leur teneur en matière azotée putrescible, en sels de potasse, etc., qui altéreraient très-profondément les eaux de la rivière. Il fallait donc renoncer même à en faire l'essai.

M. Le Chatelier, que la Société d'encouragement comptait naguère parmi ses membres les plus distingués, et dont elle déplore tous les jours la mort prématurée, proposa la clarification des eaux par le sulfate d'alumine, qui opère une double décomposition, et qui, en formant une espèce de laque avec les matières solides, clarifie les eaux par une réaction analogue à ce qui résulte du collage des vins. Cette méthode fut mise en pratique, à titre d'essai, dans des bassins d'épuration qui furent disposés près du collecteur, à Clichy. Elle donna de très-bons résultats; plus de 100,000 mètres cubes d'eau furent traités de cette manière, et le résidu qu'elle laissa offrait, volume pour volume, une qualité égale à celle d'un bon fumier. Le traitement coûta, en définitive, environ 1 centime par mètre cube d'eau, et il fut maintenu dans les champs d'essai, comme se-

cours aux irrigations et comme moyen de clarifier les eaux lorsqu'elles ne pourraient pas être employées autrement.

La troisième méthode consistait dans l'emploi direct des eaux d'égout à l'arrosage, soit de prairies, soit de cultures maraîchères La fertilité que *les marcites de Milan*, *les prairies d'Édimbourg* et *les jardins de la Huerta de Valence* doivent à ces arrosages, devait tout d'abord attirer l'attention, et des portions de cultures semblables furent faites, en 1867 et dans les années suivantes, sur un champ d'essai que la ville établit à Clichy. Elles montrèrent qu'on pouvait, par ce moyen, faire absorber au sol, tous les ans, 40,000 mètres cubes d'eaux d'égout par hectare, que les produits de cette culture étaient excellents et admirables, que l'hectare de culture maraîchère pouvait rapporter un produit brut de 4,400 francs, et que les eaux clarifiées ne contenaient plus que de très-petites quantités d'azote, au lieu de 45 grammes par mètre cube qui existaient dans l'égout, ou de 25 grammes que les eaux clarifiées par filtration retiennent encore.

Le succès de ces expériences a décidé la ville de Paris à faire faire une épreuve sur une plus grande étendue. Deux machines de 40 chevaux ont été installées sur la rive gauche de la Seine; elles élevaient 6.000 mètres d'eau par jour et les refoulaient dans une conduite de 2,000 mètres de longueur qui, en passant sur le pont de Clichy, les conduisait dans un réservoir situé entre Asnières et Gennevilliers, d'où elles pouvaient se répandre sur toute la plaine. La ville de Paris avait acquis 6 hectares de terrain autour de ce réservoir pour faire elle-même, s'il le fallait, les essais de culture, et elle se mettait en mesure de fournir des eaux à tous les voisins qui voudraient les utiliser. Les prévisions de l'administration ont été de beaucoup dépassées; les 6 hectares d'essai sont devenus, avec le concours des voisins, 40 hectares arrosés, qui ont rapporté à l'hectare 40,000 kilogrammes de pommes de terre, 200,000 kilogrammes de betteraves à bestiaux, et, en deux coupes, 80,000 kilogrammes de luzerne. La perméabilité du terrain est telle, qu'en deux mois le sol a pu absorber 400,000 mètres cubes d'eau par hectare et que les eaux sont employées, actuellement, à faire du colmatage en grand.

La solution de l'épuration et de l'assainissement des eaux d'égout, par l'arrosage, était donc reconnue certaine, lorsque la guerre de 1870-1871 vint interrompre ces études. Elles ne purent être reprises qu'en mai 1872. La ville de Paris accorda alors 1 million à ces travaux. Voici leurs principaux résultats :

Une dérivation de 4,000 mètres amena les eaux du collecteur de Saint-Denis au pont de Saint-Ouen à une hauteur telle, qu'elles purent passer sur ce pont sans machine élévatoire. Ainsi, dès ce moment, 40,000 mètres cubes par jour, d'une eau très-riche, étaient mis à la disposition des arrosages dans la plaine. A Clichy, une machine de 150 chevaux a été établie par MM. Farcot, dont les ateliers de construction ont produit tant de belles et excellentes machines; elle élève un demi-mètre par seconde ou 43,000 mètres cubes par jour de l'eau du grand collecteur, et la fait déverser sur la rive gauche de la Seine, en passant par le pont de Clichy qui a été reconstruit. Un système spécial de pompes centrifuges doubles, à faible vitesse de rotation, enlève sans difficulté, avec l'eau des égouts, les impuretés de toute nature qu'elle charrie, sans aucune grille ou autre appareil de retenue. L'effet de ces dispositions a fourni à l'arrosage, dès le 1er janvier de cette année, la sixième partie des eaux des collecteurs, c'est-à-dire ce qui correspond aux eaux d'égouts d'une ville de 300,000 âmes, abondamment pourvues de fontaines et de moyens d'arrosage.

Les travaux du service municipal sont maintenant appliqués surtout à développer les canaux de distribution qui conduisent les eaux dans les diverses parties de la plaine et les mettent à portée de plusieurs centaines d'hectares de terrain. Elles sont partout les bienvenues, et leur emploi est assuré pour tous les terrains qu'elles pourront atteindre. Si l'absorption a été portée d'abord à 100,000 mètres cubes par hectare, à cause de la perméabilité excessive du terrain, il convient de revenir au chiffre normal de 50,000 mètres par hectare, qui avait été prévu et qui convient à une culture aisée. Ces travaux de distribution sont actuellement en cours d'exécution et seront bientôt terminés. Leur extension est indispensable pour assurer l'emploi des eaux, et l'on ne pourra mettre à Clichy d'autres machines du type de celle qui fonctionne actuellement, pour élever la totalité des

eaux d'égouts et en débarrasser complétement le cours de la Seine, que lorsqu'on sera assuré de pouvoir distribuer ces eaux à tous ceux qui doivent les employer aux irrigations.

L'effet produit est remarquable. Comme clarification des eaux, on ne trouve plus, dans les eaux qui s'écoulent des terrains arrosés, qu'une à deux parties d'azote au lieu de quarante-quatre. Comme résultat agricole, on voit la culture maraîchère s'étendre d'une manière continue avec l'arrosage, et repousser devant elle la culture rurale, qui était très-peu productive dans un terrain pauvre et sablonneux. Les choux, les asperges, les artichauts, les cardons, la betterave, la salade réussissent spécialement, et la vente s'en fait très-facilement à la halle, dans les marchés des environs, aux casernes et aux hôpitaux. Les cultures spéciales, telles que la menthe poivrée pour la parfumerie, les fleurs, les arbres fruitiers, se sont aussi développées sur ces terrains. Le produit brut, à l'hectare, a varié de 1,500 francs à 3,000 francs dans les cultures en plein champ, et, dans les petites parcelles, moyennant une main-d'œuvre plus soignée et continue, il a été porté à 4,000 et à 7,000 francs.

L'emploi des eaux d'égout de la ville de Paris sur la plaine de Gennevilliers, qui a 2,000 hectares de terrains sablonneux, est donc assuré; maintenant il n'y a plus, pour le réaliser, qu'à étendre les rigoles d'arrosage sur la moitié de l'espace utilisable ou environ 1,000 hectares. Tout ce qui s'est passé jusqu'à ce jour montre que l'absorption des eaux sera toujours suffisante pour consommer les eaux dans le vaste champ que cette plaine offre à l'horticulture; mais si, par impossible, cet espace ne suffisait pas, on pourrait étendre ces canaux sur le territoire de Chatou, où l'on trouverait 4,000 hectares à arroser, et plus loin, en aval, sur des surfaces bien plus considérables encore.

La ville de Paris n'a pas été seule à poursuivre l'utile et intéressante solution de ce difficile problème. Les autres capitales sont dans des conditions analogues et se livrent, depuis longtemps, à des recherches du même genre. On a cité les succès obtenus à Milan, à Valence, à Édimbourg. L'Angleterre a été une des contrées où cette question a été le plus activement étudiée. La ville de Londres s'est débarrassée de ses eaux en les jetant à la mer, à marée haute. Elle a laissé l'industrie privée

faire l'étude de l'utilisation agricole de ces eaux, et malheureusement, jusqu'à ce jour, la spéculation s'est plus occupée de cette question que l'industrie pratique, féconde en applications. Cependant d'autres villes en Angleterre ont fait un bon emploi agricole de leurs eaux de vidange. Leur nombre est, en ce moment, de quarante-quatre, ayant une population moyenne de 12,500 habitants. En Russie, en Allemagne, en Belgique, les grandes villes, après divers essais, paraissent revenir à l'emploi des irrigations, et tout porte à penser que ce sera, en définitive, la solution pratique la plus sûre et la meilleure de l'assainissement extérieur des matières rejetées par les grandes villes.

BIBLIOGRAPHIE.

Nouveau dictionnaire des falsifications et des altérations des aliments et des médicaments;

par M. le docteur Léon Soubeiran,

Professeur à l'École de pharmacie de Montpellier, etc, etc.

1 vol. in-8 de 650 pages avec 150 figures (1).

Sous ce titre, M. le docteur Léon Soubeiran, ancien professeur agrégé de l'École de pharmacie de Paris et aujourd'hui professeur à l'École supérieure de pharmacie de Montpellier, vient de publier un livre qui est destiné à rendre de très-grands services non-seulement aux pharmaciens, mais encore à toutes les personnes qui ont intérêt à reconnaître les falsifications et les altérations dont les substances alimentaires et médicamenteuses sont l'objet.

La falsification des médicaments simples et composés, ainsi que celle des aliments, a été, comme on le sait, pratiquée de tout temps et dans tous les pays, mais jamais elle n'a été aussi répandue qu'à l'époque actuelle. Malgré les dangers que ces fraudes font courir à la santé publique et les plaintes des hommes les plus autorisés dans la science, MM. Desmarest, Bussy, Boutron, Payen, Chevallier, Tardieu, etc., etc., ce n'est que dans ces dernières années que la France d'abord, et

(1) Chez MM. Baillière, 19, rue Hautefeuille.

ensuite l'Angleterre, la Belgique, la Hollande, la Suisse et l'Italie ont promulgué des lois qui atteignent sévèrement toutes les falsifications quelles qu'elles soient.

La falsification existe, dit M. L. Soubeiran, toutes les fois qu'on introduit volontairement dans un produit d'autres substances nuisibles ou sans action qui sont autres que ce produit lui-même, et pour la déceler il faut avoir recours à tous les moyens que la science met à notre disposition, car dans cette guerre contre la fraude il est nécessaire que l'arsenal de l'analyste soit aussi complet que possible, et qu'il emprunte ses armes et à la physique, et à l'histoire naturelle, et à la chimie.

M. L. Soubeiran met en effet à contribution ces trois sciences dans tout ce qu'elles peuvent fournir pour la recherche et la découverte des fraudes commerciales. Afin d'arriver à ce but, il conseille d'abord, comme moyens préliminaires, d'avoir recours aux caractères extérieurs, la forme, la couleur, la consistance, etc., qui donnent des indications qui permettent de soupçonner la fraude, et surtout aux caractères indiqués par l'étude microscopique de la structure intime des substances. Pour rendre plus faciles ces dernières recherches avec lesquelles beaucoup de personnes ne sont pas encore familiarisées, malgré les progrès de la science micrographique, de nombreuses figures, empruntées pour la plupart aux excellents travaux de Hassall, savant hygiéniste anglais, ont été intercalées dans le texte, et ont dispensé l'auteur de longues descriptions.

Mais en demandant à la physique et à l'histoire naturelle tout ce que ces sciences peuvent donner dans la recherche des falsifications, M. L. Soubeiran n'en a pas moins pensé, et avec juste raison, qu'on devait encore attribuer aux recherches chimiques une plus large part, afin d'obtenir plus de certitude dans les résultats. Aussi a-t-il, dans la première partie de l'ouvrage, résumé avec soin les divers procédés à l'aide desquels on peut arriver à s'assurer de la sophistication d'une substance. On y trouve la description et la figure des divers appareils dont il faut faire l'emploi, ainsi que les tableaux dychotomiques des caractères des espèces minérales dévoilées par la voie sèche et par la voie humide.

Le plan de l'ouvrage est excellent. Quelques descriptions sont

peut-être un peu concises et semblent appeler des explications, mais, malgré cela, l'auteur a su conserver au livre son caractère essentiellement pratique.

Dans la recherche des falsifications, il arrive souvent qu'il faut avoir recours à des procédés délicats d'analyse dont le plan du livre ne comportait qu'un résumé; l'auteur a fait alors suivre l'article, toutes les fois que le cas s'est présenté, d'un index bibliographique qui permet de remonter facilement aux sources, et pour le former, il a dépouillé avec soin un grand nombre de publications françaises et étrangères, et principalement le *Journal de pharmacie et de chimie*, le *Journal de chimie médicale*, l'*Union pharmaceutique*, le *Pharmaceutical journal* et les *Annales d'hygiène et de médecine légale*. S'inspirant des travaux de ses savants devanciers, M. L. Soubeiran s'est fait aussi un devoir de rappeler leurs noms chaque fois qu'il a eu à étudier une des questions élucidées par leurs recherches.

Bien que l'auteur n'ait eu en vue spécialement que les falsifications et les altérations des matières médicamenteuses et alimentaires, il n'a pas cru devoir passer sous silence, et nous l'en félicitons, quelques sujets d'une grande importance, tels que les bouteilles, cartes de visite, charbons, dentelles, dorure et argenture, engrais, étoffes, guano, houille, monnaie, savons, etc., etc. Indépendamment de ces articles qui sont traités avec soin, nous avons remarqué les suivants : alcool, beurre, bière, café, chloroforme, chocolat, cire, farine, fécule, gomme, ipécacuanha, lait, musc, opium, pain, papier, poivre, sulfate de quinine, quinquina, rhubarbe, vin, vinaigre, etc., etc.

Nous devons savoir gré encore à l'auteur d'avoir donné la liste bibliographique des divers ouvrages publiés sur les falsifications en France et à l'étranger, et la législation ainsi que les règlements de police en vigueur pour la répression des fraudes dans la vente des marchandises, pour les divers États de l'Europe.

En résumé, l'ouvrage de notre savant collaborateur, édité avec le plus grand soin par MM. Baillière, se fait remarquer par la clarté de sa rédaction par le nombre et l'exactitude des faits qui s'y trouvent consignés, et nous ne saurions trop le recommander aux pharmaciens, aux médecins, aux experts près

les tribunaux, et à toutes les personnes qui ont intérêt à reconnaître les falsifications et les altérations dont les substances médicamenteuses et alimentaires sont l'objet. T. G.

Nécrologie. — M. Élie de Beaumont, secrétaire perpetuel de l'Académie des sciences, inspecteur général des mines, professeur au Collége de France, grand officier de la Légion d'honneur, est mort le 21 septembre dernier, au château de Canon, dans le Calvados. Ses obsèques ont eu lieu à Paris le 25 septembre.

« M. Élie de Beaumont, l'un des plus savants hommes de ce siècle, a dit M. Dumas dans le discours qu'il a prononcé au nom de l'Académie des sciences, n'appartenait pas seulement à la France : son nom glorieux personnifiait, dans tous les pays civilisés et parmi toutes les nations, la géologie elle-même dans son acception la plus sûre et la plus haute..... Il a pris place parmi les génies les mieux doués, par une des plus belles conceptions de la science moderne, en inscrivant sur les tables de cette chronologie qui remonte aux premières époques de l'existence de la terre, l'âge relatif des chaînes de montagnes et l'ordre de leur apparition. »

VARIÉTÉS.

Expériences de cours ; par MM. V. Merz et W. Weith (1). — Une première série d'expériences a pour but de montrer les différences que présentent les divers termes d'un même groupe d'éléments. M. Wanklyn a montré que le sodium ne s'altère pas dans le chlore *sec*, même sous l'influence d'une douce chaleur. Le potassium, au contraire, y brûle facilement, déjà à froid. Avec le brome, cette différence est encore plus frappante. On peut conserver durant des mois le sodium en présence du

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VI, p. 1518, 1873, n° 20. *Bulletin de la Société chimique*.

brome. Lorsqu'on chauffe à 100°, même à 200°, il est à peine corrodé.

Le potassium par contre produit une violente explosion lorsqu'on le projette sur du brome *sec*.

Le sodium et l'iode peuvent être fondus ensemble sans réagir, tandis que le potassium et l'iode réagissent sans incandescence.

On remarque des différences du même ordre lorsqu'on met en présence les métaux alcalins et certains composés organiques, tels que l'aniline, la benzine, le toluène, etc.

Le groupe du phosphore offre des différences analogues. Le phosphore brûle facilement dans le chlore; l'arsenic et l'antimoine n'y brûlent que lorsqu'ils sont pulvérisés; le bismuth n'y brûle que difficilement.

Le phosphore projeté sur du brome s'y enflamme avec explosion; l'arsenic y brûle lentement; il en est de même de l'antimoine; le bismuth ne se combine que très-lentement au brome.

On réalise facilement la formation d'*acide bromhydrique* par union directe de ses éléments en enflammant de l'hydrogène qui a traversé du brome; il se produit d'épaisses fumées d'acide bromhydrique.

Sur l'acide du suc gastrique. — La *Tribune médicale* a rendu compte de l'expérience suivante faite par M. Béclard dans l'une des dernières leçons de son cours de physiologie :

Cette expérience repose sur la différence de coloration produite avec le sulfate d'aniline par le bioxyde de plomb selon que l'acidité du liquide où se passe la réaction est due à de l'acide lactique ou à de l'acide chlorhydrique. En présence de l'acide lactique, le bioxyde de plomb cède de l'oxygène au sel d'aniline et produit une belle couleur rouge vineux; en présence de l'acide chlorhydrique, le bioxyde de plomb donne du chlore qui développe avec le sulfate d'aniline une couleur acajou. Dans trois grands verres remplis d'eau distillée, on a ajouté dans l'un de l'acide lactique ordinaire (1 millième), dans l'autre du suc gastrique de chien, de façon à avoir la même acidité; le troisième verre reçoit de l'acide chlorhydrique de manière à avoir une solution au dix-millième.

On verse dans chacun de ces verres quelques grammes d'une solution de sulfate d'aniline (1 p. 1,000); la liqueur reste incolore, mais vient-on à projeter avec une baguette de verre quelques gouttes d'une bouillie de bioxyde de plomb et d'eau, aussitôt on voit se former au sein du liquide un nuage coloré, *rouge vineux* dans l'acide lactique et le suc gastrique, *acajou* dans le verre à l'acide chlorhydrique. Ainsi l'acide chlorhydrique n'est pas, suivant M. Béclard, l'acide du suc gastrique, cependant cette réaction ne semble pas suffisante pour décider cette question encore controversée.

Cette expérience serait une nouvelle confirmation de celles de MM. Cl. Bernard et Barreswill qui pensent que l'acide chlorhydrique n'existe jamais en liberté, mais qu'il provient de la décomposition du sel marin.

REVUE DES TRAVAUX DE PHARMACIE
PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

Sur la recherche et le dosage de la conine; par M. Dragendorff (1). — Le procédé d'extraction est celui qu'avait employé M. Zinoffsky (2) pour le dosage de l'aconitine. Le produit dans lequel il s'agit de rechercher la conine est épuisé par l'eau acidulée par l'acide sulfurique, à une température de 40 à 50°; la liqueur extractive est concentrée en consistance sirupeuse. Le résidu est repris par trois à quatre fois son volume d'alcool; la liqueur alcoolique, filtrée après quelques heures de contact, est distillée pour retirer l'alcool. L'extrait alcoolique acide, repris par l'eau, puis vivement agité avec de la benzine, cède à ce dissolvant diverses matières étrangères. Enfin la conine est mise en liberté avec de l'ammoniaque versée en quantité suffisante pour neutraliser la liqueur, puis enlevée par agitation avec de l'essence de pétrole bouillant à la

(1) *Die chemische Werthbestimmung einiger starkwirkender Droguen und Arzneimischungen*, in-8° de 126 pages. Saint-Pétersbourg, 1874.

(2) Thèse de Dorpat, 1872.

température la plus basse possible. L'essence de pétrole, évaporée à l'air libre, laisse déposer des gouttelettes de conine, dont l'odeur est très-caractéristique; évaporée dans une atmosphère chargée d'acide chlorhydrique, cette même essence donne du chlorhydrate de conine en masse d'un blanc de neige. Si l'évaporation a lieu sur une capsule de verre humectée d'acide chlorhydrique, celle-ci se tapisse de cristaux aiguillés, incolores, biréfringents, dont la solution aqueuse est précipitée par la plupart des réactifs des alcaloïdes, le bichlorure de platine excepté.

Le titrage de la conine au moyen de la liqueur de Mayer (1) ne donne pas de bons résultats, d'une part, parce que l'on ne peut saisir le moment précis où la précipitation cesse, d'autre part, parce que le précipité est un peu plus soluble que celui de la plupart des autres alcaloïdes. Dans une solution neutre à 1/1,000, la liqueur de Mayer n'indiquait plus la conine, et dans une solution à 1/800, acidulée par l'acide sulfurique, ce même réactif ne donnait plus qu'un trouble léger (Zalewsky).

Des expériences ont été faites sur l'essence de pétrole chargée de conine; celle-ci, additionnée d'acide chlorhydrique, fut évaporée à siccité, et la proportion de conine appréciée par la quantité de chlore contenue dans le résidu sec. Ce mode d'essai a donné de mauvais résultats parce qu'une partie de la conine se volatilisait pendant l'évaporation. Le chlorhydrate de conine est même volatil à la température ordinaire. Le remplacement de l'acide chlorhydrique par l'acide oxalique n'a pas donné plus d'exactitude.

D'après M. Hager, on éviterait la perte due à la volatilisation facile de la conine en n'évaporant qu'une solution dans l'éther. Les essais de M. Dragendorff ne confirment point cette assertion; car la perte due à la volatilisation est, au contraire, assez considérable en un petit nombre d'heures.

L'acide phosphomolybdique est de beaucoup préférable aux réactifs précédents; il donne encore un précipité dans une so-

(1) 13gr,546 de bichlorure de mercure, 49gr,8 d'iodure de potassium à dissoudre dans l'eau, de manière que le volume de la dissolution = 1,000 centimètres cubes. Consultez sur ce sujet ce recueil, 3e série, t. XLVI, p. 124.

lution de conine à 1/5,000; mais il présente un grave inconvénient, celui de précipiter également l'ammoniaque. Aussi, quand on opère sur la cigüe, ses fruits, son extrait, etc., doit-on traiter l'extrait par de l'alcool très-concentré qui ne dissout pas le sulfate d'ammoniaque. L'évaporation, pour se débarrasser de l'alcool, doit toujours être pratiquée à la plus basse température possible, de préférence dans un courant d'hydrogène, ou plutôt encore dans un courant d'air froid; il faut, en outre, éviter de pousser l'évaporation trop loin. Il n'est pas étonnant dès lors que la dessiccation trop parfaite de la cigüe du commerce en volatilise l'alcaloïde en si grande proportion, que l'acide phosphomolybdique n'en indique plus que de faibles traces.

Dans les mélanges très-complexes où l'on doit rechercher la conine, il peut se trouver des amides et diverses substances que l'acide phosphomolybdique entraîne.

Ces difficultés ont poussé M. Dragendorff à multiplier ses expériences en vue d'un dosage plus exact avec la liqueur de Mayer. Ces nouveaux essais ont permis de constater : 1° que le titrage n'est exact que dans des liqueurs qui ne contiennent pas de conine libre, et seulement 1/4 à 1 p. 100 de sel neutre, ou de sel à peine acide; 2° qu'alors que l'on opère sur une solution qui contient plus de 1 p. 100 de conine, il faut ajouter à la liqueur un certain volume d'une solution saturée de chlorure de potassium; ce sel facilite considérablement la séparation du précipité et l'éclaircissement de la liqueur.

50 grammes de fruits de cigue, incomplétement mûrs, récoltés à Dorpat le 10 juillet 1874, ont donné un rendement indiqué par le réactif Mayer, égal à $0^{gr},758$ et $0^{gr},766$ p. 100 grammes. Ces fruits perdaient 72,64 p. 100 d'eau à l'étuve.

En résumé, les expériences les plus récentes n'ont pas donné une solution nette de cette question difficile.

Poudre émulsive pour sirop d'amandes; par M. Enders (1). — Cette préparation a pour objet de remplacer le sirop d'orgeat, ou plutôt de permettre d'en fabriquer des quantités

(1) *Archiv. der Pharm.*, juin 1874, p. 511.

très-petites au moment même du besoin. 20 parties en poids d'amandes douces sont réduites en émulsion avec une quantité d'eau un peu plus forte que celle que l'on emploie d'habitude, de façon à épuiser complétement les amandes; au liquide émulsif on ajoute 72 parties de sucre, et l'on évapore le tout au bain-marie dans une capsule de porcelaine en agitant le mélange continuellement. Le résidu (82 parties) est pulvérisé et conservé dans un flacon de verre fermé avec un bouchon de liége. Pour en obtenir 100 grammes d'un sirop de bonne qualité, on prend 68 grammes de *poudre émulsive*, on y ajoute successivement 3 grammes d'eau distillée d'amandes amères, 5 grammes d'eau de fleurs d'oranger et 24 grammes d'eau distillée chaude.

La poudre émulsive sucrée s'est conservée pendant deux ans dans un parfait état.

Solution limpide de la laque; par M. A. Peltz (1). — Une solution de laque, faite à chaud avec six à sept fois son poids d'alcool à 90 p. 100, se trouble par le refroidissement; au bout d'une semaine de repos, la moitié supérieure du liquide est seule éclaircie.

Si l'on fait agir l'alcool seulement à froid sur la laque pulvérisée, on obtient une masse liquide assez homogène, mais non limpide.

L'emploi du noir animal et de l'alcool à chaud ne donne une solution limpide qu'avec une grande perte de matière.

La substance qui trouble ces solutions refroidies est considérée par les uns comme de la cire; pour d'autres, c'est un mélange d'acides gras. L'ébullition préalable de la laque dans l'eau additionnée de 1 à 5 p. 100 de chaux, de soude ou d'ammoniaque, n'a pas permis d'obtenir consécutivement avec l'alcool des solutions bien transparentes.

En chauffant 1 partie de laque, 6 parties d'alcool à 90 p. 100 et 1/2 partie de carbonate de magnésie pendant dix à douze heures à la température de 60°, on obtient un liquide limpide

(1) *Pharmaceutische Zeitschrift für Russland*, 1874, p. 387.

d'une filtration facile. La craie donne également un bon résultat dans ces conditions.

Le procédé qui a donné le meilleur produit est celui-ci : à 3 parties de la solution alcoolique de laque au sixième, l'auteur ajoute 1 partie d'essence de pétrole, et il agite vivement le tout. Après quelques secondes de repos, le mélange se sépare en deux couches : la couche supérieure est de couleur claire, elle est formée par la dissolution de la cire dans l'essence de pétrole ; la couche inférieure est limpide, d'un jaune brun, elle est constituée par une solution alcoolique de laque et par des traces de pétrole.

L'essence de pétrole évaporée laisse la substance cireuse. Si l'on employait de l'alcool à 95 p. 100 pour dissoudre la laque, l'addition de l'essence de pétrole donnerait un mélange limpide ; pour qu'il se divise en deux couches et que la séparation ait lieu, il faut ajouter de l'eau de façon à affaiblir l'alcool au titre de 90 p. 100. La benzine du commerce peut remplacer l'essence de pétrole. Pour empêcher que ce vernis à la laque éclate trop facilement, on l'additionne de 1 à 3 p. 100 de térébenthine de Venise.

Acide cinnamique. Sa présence dans le benjoin; par M. ALB. THEEGARTEN (1). — Trois sortes de benjoin ont été examinées : 1° du benjoin de Siam, en larmes, de fort belle qualité, d'un aspect jaune rougeâtre extérieurement, dont la cassure récente était parfaitement blanche. Son odeur était suave, semblable à celle de la vanille. Le point de fusion de la résine a été trouvé à 60° C., bien que quelques auteurs le disent voisin de 80°. Cette résine était entièrement soluble dans l'alcool, et l'on n'obtenait pas la réaction de l'acide cinnamique en faisant réagir sur elle le permanganate de potasse.

2° Du benjoin amygdaloïde, formé de larmes d'un blanc de lait, d'un éclat cireux, réunies en grosses masses par une résine de couleur brune, fusible vers 65-67° C. ;

3° Du benjoin commun en masse, de couleur brune, d'éclat résineux, fusible vers 57-60° C.

---

(1) *Pharmaceutische Zeitschrift für Russland*, 15 juin 1874, p. 354.

Ces deux dernières sortes, réduites en poudre grossière, puis mises en ébullition dans l'eau, donnent un liquide, lequel, additionné, pendant qu'il est encore chaud, de permanganate de potasse, dégage l'odeur de l'essence d'amandes amères caractéristique des benjoins de Sumatra.

50 grammes de benjoin de Siam, en larmes, ont donné par sublimation 5,06 p. 100 d'acide benzoïque; par la méthode de Scheele, 6,37 p. 100.

Le benjoin de Sumatra, en larmes, soumis à l'ébullition avec de l'eau et de la chaux, et la liqueur décomposée par l'acide chlorhydrique, a donné un acide cristallisé, fusible à 132-134°. L'ébullition ayant eu lieu dans une cornue, l'opérateur a pu recueillir dans un condensateur quelques gouttes d'huile essentielle ayant l'odeur du styrol. Le point de fusion et l'analyse élémentaire s'accordent à démontrer que l'acide obtenu est l'acide cinnamique impur.

Le benjoin de Sumatra, en masse résineuse, soumis au même traitement que le précédent, a également donné de l'acide cinnamique fusible à 133-134°, et quelques gouttes d'une huile essentielle à odeur de styrol. La proportion d'acide cinnamique s'est élevée à 5,4 p. 100.

Des recherches antérieures de MM. Kolbe et Lautemann (1) avaient déjà démontré dans des benjoins de Sumatra la présence d'un acide fusible à 94° C., et qui se comportait vis-à-vis de l'eau, de l'alcool et de l'éther à très-peu près comme l'acide benzoïque. Ces deux chimistes crurent d'abord qu'il s'agissait de l'acide toluique, mais leurs expériences les convainquirent bientôt qu'ils avaient obtenu un mélange d'acide benzoïque et d'acide cinnamique, plus fusible que chacun des composants. M. Aschoff (2) a même trouvé un mélange de ces deux acides encore plus fusible que le précédent. Dans ses expériences, ce dernier a rencontré un benjoin de Sumatra qui ne contenait que de l'acide cinnamique; dans un autre benjoin de Sumatra, comme dans tous ceux de Siam qu'il a examinés, il n'y avait que de l'acide benzoïque (3), sur

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXIX, p. 136.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CVIII, p. 153.

(3) J'ai examiné du benjoin de Siam conservé depuis vingt ans; l'acide

lesquels on pouvait faire réagir les réactifs oxydants sans en dégager l'odeur de l'essence d'amandes amères. C. Méhu.

REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE
PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

Sur un produit de condensation de l'aldéhyde oxalique; par M. Hugo Schiff (1). — L'aldéhyde oxalique ou glyoxal, $C^4H^2O^4$, découverte par M. Debus, peut être considérée comme l'aldéhyde du glycol, $C^4H^6O^4—H^4=C^4H^2O^4$. On l'obtient en oxydant l'alcool par l'acide nitrique. Elle est déliquescente et très-soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Elle réduit l'azotate d'argent ammoniacal et forme comme l'aldéhyde un miroir d'argent métallique.

Pour préparer le produit de condensation dont il est question dans cette note, on dissout dans 5 à 6 volumes d'acide acétique un volume d'aldéhyde oxalique, ou bien encore une liqueur concentrée obtenue en faisant agir l'acide nitrique sur l'alcool. On fait passer ensuite à travers cette solution, pendant quelque temps, un courant de gaz chlorhydrique et l'on abandonne la liqueur à elle-même dans un vase fermé, à une douce température. Le lendemain, on voit apparaître sur les parois du vase une substance blanche d'aspect cristallin, qui augmente lentement et qui peu à peu envahit tout le liquide. On recueille cette substanee et on lave avec de l'eau. Le produit desséché se présente sous la forme d'une poudre très-blanche et cristalline. Il ressemble à la fécule de patates, craque entre les doigts et se gonfle dans l'acide acétique.

Ce composé ne contient pas de chlore; il a donné, dans plu-

---

que j'en ai obtenu s'est comporté vis-à-vis du permanganate de potasse, comme aussi d'un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse, à la façon de l'acide benzoïque. Au contraire, deux benjoins de Sumatra ont donné un acide qui exhalait, à chaud, l'odeur très-prononcée de l'essence d'amandes amères au contact des mêmes réactifs. C. M.

(1) *Gazzetta chimica italiana*, p. 16, 1874.

sieurs analyses, 39,5 de carbone pour 100 et 3,7 d'hydrogène. Cette composition correspond donc à une condensation de six molécules d'aldéhyde oxalique avec addition d'une molécule d'eau :

$$6C^2H^2O^2, H^2O.$$

L'auteur donne à ce composé le nom d'*hydrosexglyoxal*. Il est insoluble dans l'eau, l'éther, la benzine, le pétrole, le chloroforme, l'acétone, peu soluble dans l'alcool bouillant. Il est un peu plus soluble dans les acides acétique, sulfurique et nitrique concentrés, et se précipite sans avoir subi aucune altération, lorsqu'on y ajoute de l'eau. L'hydrosexglyoxal est très-stable et se prête peu à l'action des réactifs.

Identité du cymène du camphre et de l'essence de térébenthine; par M. Paternò (1). — Le cymène, $C^{10}H^{14}$, existe tout formé dans l'essence de cumin, et c'est de cette essence que Gerhardt et M. Cahours l'ont extrait. M. Dumas, plus tard, l'a obtenu en déshydratant le camphre des laurinées au moyen de l'acide phosphorique anhydre ou du chlorure de zinc.

Le cymène de l'essence de cumin est une huile incolore d'une odeur agréable, a une densité de 0,857, et bout à 175°; sa densité de vapeur égale 4,65; il est soluble dans l'alcool et l'éther, insoluble dans l'eau. On a cru que le cymène du camphre différait du précédent par quelques-unes de ses propriétés; mais il résulte des expériences de MM. Fittig, Kœbrig, Jilke et particulièrement de celles de MM. Beilstein et Kupffer, que ces deux cymènes, ainsi que leurs dérivés et leurs sels, sont parfaitement identiques et qu'ils présentent les caractères indiqués plus haut.

M. Paternò a observé que le cymène du camphre et celui de l'essence de térébenthine sont identiques; il prépare le premier par le procédé proposé par M. Pott, en faisant agir sur le camphre le pentasulfure de phosphore. Il y a apporté cependant quelques modifications qui permettent d'opérer

(1) *Gazzetta chimica italiana.*

sur un kilogramme de camphre à la fois. On sait que la réaction du soufre sur le phosphore est violente et que celle du sulfure de phosphore sur le camphre n'est pas moins énergique; mais si l'on mêle ces trois substances et si les deux réactions s'accomplissent en même temps, l'action est modérée. A cet effet, on met dans un ballon 100 grammes de phosphore rouge, 265 grammes de soufre et 780 grammes de camphre, on mêle avec soin et l'on chauffe; le mélange entre doucement en fusion, et lorsqu'il est entièrement fondu, on fait bouillir pendant quelques heures jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'hydrogène sulfuré. On distille alors le cymène et, après l'avoir traité par une solution de potasse et lavé avec de l'eau, on le dessèche sur le chlorure de calcium; enfin on achève de le purifier en le faisant bouillir à diverses reprises avec du sodium et le rectifiant. Ce procédé permet de transformer en deux jours 3 kilogrammes de camphre en 1 kilogramme de cymène bouillant de 175 à 178°.

Si l'on verse 5 parties de cymène dans un mélange de 4 parties d'acide sulfurique ordinaire et de 4 parties d'acide sulfurique de Nordhausen, la réaction a lieu à la température ordinaire. Après une demi-heure de contact, on ajoute beaucoup d'eau, on sépare le cymène qui ne s'est pas combiné avec l'acide et on neutralise la liqueur avec de la poudre de marbre, afin d'obtenir le *sulfocyménate de chaux* qui sert à préparer les autres sels cristallisés, tels que les sels de baryum, de plomb, de cuivre, de nickel et de sodium. Ces sels contiennent $3H^2O$, conformément à la théorie.

M. Paternò a préparé le cymène de l'essence de térébenthine en suivant les indications de M. Riban, c'est-à-dire par l'action de l'acide sulfurique sur le térébène, $C^{10}H^{16}$; il a analysé les sels barytique et plombique, et, comme dans les précédents, il a trouvé $3H^2O$. Il importe de faire remarquer que, suivant M. Riban, le sulfocyménate de baryum ne renferme que $2H^2O$ d'eau de cristallisation.

M. Paternò pense cependant que ses expériences ne laissent aucun doute sur l'identité de l'acide sulfocyménique obtenu avec le cymène du camphre et celui que l'on prépare avec le cymène de l'essence de térébenthine. P.

Sur la maltose; par M. ÉRNST SCHULZE (1).—M. O. Sullivan a récemment étudié l'action du malt sur l'amidon et a trouvé que la matière sucrée obtenue n'était pas une glucose $C^6H^{12}O^6$, mais une saccharose $C^{12}H^{22}O^{11}$.

La maltose réduit la liqueur de Fehling comme la glucose; mais 65-66 parties de glucose réduisent la même quantité de la liqueur cupro-potassique que 100 parties de maltose. Le pouvoir rotatoire de cette dernière substance est également beaucoup plus considérable que celui de la glucose.

Ces résultats sont en opposition avec les données admises dans les ouvrages de chimie ; ils confirment au contraire les observations de M. Dubrunfaut qui avait fait de la maltose une espèce particulière de sucre à cause de son pouvoir rotatoire triple de celui de la glucose et de sa beaucoup moins grande solubilité dans l'alcool.

M. Schulze a également étudié la maltose et arrive aux mêmes resultats que M. Sullivan. La maltose cristallise avec une molécule d'eau qu'elle perd rapidement dans un courant d'air à 100°. Ces cristaux ressemblent beaucoup aux cristaux de glucose, mais s'en distinguent par leur composition centésimale, leur pouvoir rotatoire et leur manière d'être vis-à-vis de la liqueur de Fehling.

1° L'analyse conduit l'auteur à donner à la maltose la formule $C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O$.

2° Son pouvoir rotatoire égale 149°,53.

3° 100 parties de maltose ne réduisent pas plus de liqueur de Fehling que 66 parties de glucose.

Lorsqu'on fait bouillir la maltose avec les acides étendus, elle donne de la glucose. On voit en effet son pouvoir réducteur sur la liqueur de Fehling augmenter et devenir tel que l'exige la formation de deux molécules de glucose aux dépens d'une molécule de maltose d'après la formule

$$C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O = 2C^6H^{12}O^6.$$

En traitant la maltose par la diastase, on ne parvient pas à modifier son pouvoir réducteur.

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, n° 13, p. 1047.

Production d'acide aspartique dans la digestion pancréatique; par MM. RADZISZEWSKI et SALKOWSKI (1). — On a déjà souvent signalé l'acide aspartique soit seul, soit à côté de l'acide glutamique, comme produit de dédoublement des matières albuminoïdes.

Il restait à rechercher si les ferments de l'organisme qui concourent à la digestion des matières albuminoïdes donnaient également naissance à l'acide aspartique. Les recherches ont été commencées par Radziszewski et terminées après sa mort par M. Salkowski. Elles ont porté sur l'action du suc pancréatique sur les matières albuminoïdes.

Voici comment les opérations ont été conduites :

De la fibrine fraîche, bien lavée, fut mise en digestion pendant plusieurs heures à 40 ou 50° avec du pancréas de bœuf jusqu'à dissolution complète. On fit bouillir ensuite et l'on concentra la liqueur après y avoir ajouté du carbonate de baryum. Il se dégageait de l'ammoniaque. Après la concentration une partie de la leucine et de la tyrosine se déposèrent. Les eaux mères furent traitées par l'alcool. Il se forma un précipité qui, entre autres substances, devait renfermer le sel de baryum de l'acide aspartique, qui est insoluble dans l'alcool. Le précipité fut dissous dans un peu d'eau, débarrassé de baryte par l'acide sulfurique et de nouveau précipité par l'alcool; cette fois-ci l'acide mis en liberté restait en solution. Après filtration la liqueur fut évaporée, traitée par le carbonate de baryum et précipitée à nouveau par l'alcool. On répéta ces opérations plusieurs fois, et finalement l'acide fut traité par du carbonate de cuivre et le sel de cuivre obtenu décomposé par l'hydrogène sulfuré. La liqueur débarrassée du sulfure de cuivre par filtration fut évaporée et donna des cristaux d'acide aspartique que l'on put analyser.

	Calculé.		Trouvé.
C	36,09	C	35,76
H	5,26	H	5,68

La formation d'acide aspartique dans la digestion pancréatique est donc démontrée; mais les quantités obtenues étaient

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, n° 13, p. 1050.

très-faibles. Il faut pourtant remarquer que les pertes sont très-grandes dans toutes les opérations que nécessitent la préparation et la purification de cet acide. On n'a pas obtenu d'acide glutamique.

Sur quelques dérivés de l'alcool butylique secondaire; par M. Reymann(1).—En traitant l'iodure de l'alcool butylique secondaire, obtenu par le procédé de M. de Luynes, par du sulfhydrate de potassium, l'auteur a préparé le mercaptan de cet alcool. C'est un liquide mobile, incolore, d'une odeur désagréable rappelant celle de l'assa-fœtida, presque insoluble dans l'eau, facilement soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Il bout à 84°. Sa formule est C^4H^9, HS.

La combinaison de ce mercaptan avec le mercure ne peut être obtenue, suivant la méthode ordinaire, en faisant agir sur le mercaptan de l'oxyde de mercure fraîchement précipité; mais on l'obtient en mélangeant des solutions alcooliques de mercaptan et de sublimé corrosif.

On a ainsi un précipité blanc. Lavé à l'alcool, puis cristallisé par refroidissement de sa solution dans l'alcool bouillant, il se présente sous forme de petits cristaux fusibles à 189°.

Leur formule est $(C^4H^9)^2HgS^2$.

L'auteur a encore étudié, parmi les combinaisons métalliques du mercaptan, celles avec l'oxyde d'argent et avec l'oxyde de cuivre.

Le sulfure de butyle $(C^4H^9)^2S$ s'obtient en traitant l'iodure de l'alcool butylique secondaire par du sulfure de potassium. C'est un liquide incolore, mobile, d'une odeur désagréable, peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Enfin l'auteur a également préparé l'amine primaire de cet alcool et a constaté qu'elle diffère sous plusieurs rapports de l'amine primaire obtenu avec l'alcool butylique de fermentation. Tandis que cette dernière précipite les oxydes d'argent, de cuivre, de zinc, des sels de ces métaux et qu'un excès redissout ces oxydes, l'amine de l'alcool butylique secondaire ne redissout que l'oxyde d'argent et ne dissout pas trace d'oxyde de

---

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, n° 13, p. 1287.

cuivre ou d'oxyde de zinc. Tandis que l'amine primaire normale traitée par l'éther oxalique donne même à froid de la butyloxamide, on n'obtient pas ce dernier corps au moyen de l'amine de l'alcool secondaire, même en faisant intervenir la chaleur.

Sur un nouveau mode de formation de l'acide phtalique; par MM. Weile et Bindschedler (1). — Dans une fabrique d'alizarine dirigée par l'un des auteurs, on a obtenu, dans le traitement de l'anthraquinone par l'acide sulfurique, à côté de la sulfoanthraquinone, une notable quantité d'un corps qui se sublimait en grosses aiguilles incolores, solubles dans l'eau bouillante d'où elles cristallisaient par le refroidissement. Une étude plus attentive démontra que ce corps était de l'acide phtalique.

Il éprouva en effet la fusion à la température de 182°. Chauffé à une température plus élevée, il donna naissance à de l'eau et à de l'anhydride phtalique qui se sublima en longues aiguilles fusibles à 129°. L'analyse démontra de plus l'identité de ce produit avec l'anhydride phtalique.

	Trouvé.		Calculé.
Carbone	64,56 p. 100	....	64,86 p. 100.
Hydrogène	2,72		2,70

Cet anhydride, insoluble dans l'eau, régénéra l'acide phtalique par son ébullition avec une lessive de soude. On prépara le sel de calcium qui donna à l'analyse 19,68 p. 100 de calcium. Le calcul appliqué à la formule $C^8H^4O^4Ca$, en exige 19,60 p. 100.

Les auteurs, après s'être assurés que les produits employés pour la fabrication de l'alizarine ne renfermaient pas d'acide phtalique, ont été conduits à admettre sa formation dans l'action de l'acide sulfurique sur l'anthraquinone. Pour le démontrer, ils traitèrent de l'anthraquinone parfaitement pure par quatre fois son poids d'acide sulfurique fumant, et chauffèrent le mélange pendant six heures au bain d'huile à 270°. Ils obtinrent ainsi de l'acide phtalique en notables proportions (environ 8 p. 100 d'anthraquinone employée).

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, n° 13, p. 1106.

La formule qui rend compte de cette formation d'acide phtalique par l'action de l'acide sulfurique sur l'anthraquinone est la suivante :

$$\begin{array}{ccccc} C^6H^4\,CO\,C^6H^4 & + 2SO^2OH = & C^6H^4\,CO\,OH & + & C^6H^4\,SO^2OH \\ CO & OH & CO\,OH & & SO^2OH. \\ \text{Anthraquinone.} & & \text{Acide phtalique.} & & \end{array}$$

Dosage de l'acide azotique par l'indigo; par M. Ferd. Fischer (1). — M. Ferd. Fischer résume les travaux faits sur le dosage de l'acide azotique par l'indigo, discute les méthodes employées et donne les résultats de sa propre expérience.

M. Boussingault, déjà en 1857, détermina la quantité d'acide azotique contenu dans l'eau de pluie par une solution d'indigo.

M. Marx simplifia le procédé et l'employa pour les eaux de puits. La méthode consiste à traiter 50 centimètres cubes de l'eau à essayer par 100 centimètres cubes d'acide sulfurique pur, puis à ajouter une solution d'indigo, titrée au préalable par l'acide azotique, tant qu'il y a décoloration.

MM. Trommsdorff et Goppelsröder apportèrent quelques modifications à la méthode de M. Marx; mais M. Bemmelen, s'appuyant sur de nombreuses expériences, prétendit qu'il fallait traiter l'eau par une quantité double d'acide sulfurique comme M. Marx le faisait, que de plus le maximum d'indigo était décoloré, lorsqu'on ajoutait l'indigo à l'eau et alors seulement l'acide sulfurique. Il ajoutait donc à l'eau des quantités successivement croissantes ou décroissantes d'indigo jusqu'à ce que la teinte devînt verdâtre.

L'auteur a déterminé la quantité d'acide azotique contenue dans les eaux de puits de Hanovre par la méthode de M. Marx et par celle de M. Schlösing. Quoique les deux procédés donnassent des résultats concordants lorsqu'on employait des solutions d'acide azotique pur, la méthode de M. Marx indiquait dans les eaux de puits moins d'acide azotique que celle de M. Schlösing. M. Fischer attribue aux matières organiques que renferment les eaux de presque toutes les villes la différence qu'il signale. Sous l'influence de la température et de l'acide sulfurique, l'acide

---

(1) *Dingler's polytechniches Journal*, n° 5, p. 423.

azotique serait en partie décomposé par les matières organiques. Aussi le procédé de M. Bemmelen, qui ajoute à l'eau l'indigo avant l'acide sulfurique, se rapproche-t-il plus de la vérité.

L'auteur emploie l'indigotine et évite ainsi les inconvénients signalés. On peut, d'après lui, employer sans hésitation ce procédé de dosage de l'acide azotique pour les eaux de pluie.

Tandis que les solutions d'indigo perdent rapidement de leur titre, on a pu conserver pendant deux ans une solution d'indigotine sans qu'il y ait eu altération.

Voici comment on opère :

A 5 centimètres cubes d'une dissolution étendue d'indigotine mélangée à 30 centimètres cubes d'acide sulfurique pur, on ajoute une dissolution titrée d'azotate de potassium (5 décigrammes par litre) jusqu'à ce que la teinte bleue passe au vert faible. On étend alors la solution d'indigotine de manière à ce qu'un centimètre cube corresponde à 0,2525 milligrammes d'azotate de potassium.

Pour déterminer la richesse d'une eau en acide azotique, on opère, avec la solution titrée, comme il vient d'être dit. Si l'eau renferme peu d'acide azotique, ce dont on s'assure par des essais préliminaires, il faut la concentrer.

Le volume d'acide sulfurique doit toujours être au moins double de la somme des volumes de la solution d'indigotine et de celle de l'eau. La température doit être au moins de 110°. L'erreur possible ne dépasse pas 1 à 3 p. 100.

R. ENGEL.

La Société des pharmaciens de Stockholm a ouvert une souscription pour élever un monument à la mémoire de Scheele, le grand chimiste suédois. Nous reviendrons dans le numéro de décembre sur cette souscription et sur une note de M. Génevoix, que nous avons reçue trop tard pour pouvoir en donner un résumé dans le cahier de novembre.

Le Gérant : GEORGES MASSON.

2592 Paris. — Imprimerie Arnous de Rivière et Cᵉ, rue Racine, 26.

Observations sur l'emploi de la teinture ou de la poudre de gaïac pour apprécier la pureté du kirschenwasser; par M. BOUSSINGAULT.

Depuis quelques années on recommande, pour reconnaître la pureté du kirschenwasser, une réaction déterminée par le gaïac, consistant en ce que la teinture ou la poudre de cette résine colore instantanément en bleu l'eau-de-vie de cerises non falsifiée; le kirsch artificiel, l'alcool aromatisé avec de l'eau de laurier-cerise ne se colorent pas par le gaïac.

Je n'ai jamais partagé l'engouement des distillateurs pour le nouveau réactif, parce que j'avais vu que, s'il était vrai que du kirsch préparé au Liebfrauenberg, par conséquent parfaitement authentique, fût coloré en bleu par la teinture de gaïac, il arrivait aussi que le même kirsch, venant des merises distillées dans le même alambic, ne se colorait pas. Il y a plus, j'ai obtenu de l'eau-de-vie de prunes (*zwetschenwasser*) qui prenait une couleur d'un bleu intense par le gaïac; et, au moment où j'écris ces lignes, on retire de l'alambic de l'eau-de-vie de mirabelles, qui ne bleuit pas immédiatement par la teinture de gaïac, mais seulement au bout de quelques minutes. Ainsi, en s'en rapportant à la réaction recommandée, le kirsch le plus pur pourrait être considéré comme étant falsifié, et l'eau-de-vie de prunes présenter le caractère du kirschenwasser d'excellente qualité, bien qu'elle n'en possédât ni l'odeur suave, ni le goût, ni, à beaucoup près, la valeur commerciale. Les anomalies que j'ai constatées dans les effets du gaïac, tantôt colorant, tantôt ne colorant pas du kirsch d'une même provenance, la teinte bleue que cette résine fait naître graduellement dans des eaux-de-vie de prunes, trouvent leur explication dans une très-intéressante observation, qui est due à M. Bouis, et de laquelle il résulte que la coloration du kirsch par le gaïac provient de traces de cuivre apportées par les alambics; il ressort d'ailleurs de ses expériences que, en présence de l'acide prussique, la teinture de gaïac serait le meilleur réactif de ce métal. Or le kirsch renferme toujours de l'acide prussique; dans

un travail sur la fermentation des fruits à noyaux, M. Joseph Boussingault en a dosé $0^{gr},10$ dans un litre du kirschenwasser du Liebfrauenberg; il s'y trouve, en outre, indépendamment de l'huile essentielle d'amandes amères, un peu d'acide acétique dont il est facile de trouver l'origine.

Un brûleur, en Alsace, considère la fermentation d'un moût de fruits comme terminée lorsque la surface est recouverte, voilée par une mince pellicule blanche, mélange de *mycoderma vini* et de *mycoderma aceti*. A l'apparition de cet indice, il est urgent de distiller pour prévenir la destruction de l'alcool. Toutefois, le *mycoderma aceti* a fonctionné assez pour qu'il y ait production d'acide acétique, dont une partie passe avec l'eau-de-vie, et, par suite, formation d'acétate cuivrique, pour peu qu'il se trouve de l'oxyde de cuivre soit dans le chapiteau, soit dans le serpentin de l'appareil distillatoire. Dans ces conditions, le kirsch devra contenir de l'acétate, peut-être du cyanure de cuivre, de l'acide prussique; l'eau-de-vie de prunes, seulement de l'acétate, et c'est probablement parce qu'elle ne renferme pas d'acide prussique qu'elle n'est pas colorée immédiatement par le gaïac, mais lentement, progressivement.

Je rapporterai quelques essais entrepris pour rechercher si c'est réellement à l'acide prussique qu'il faut attribuer la coloration instantanée en bleu par le gaïac de l'alcool tenant un sel de cuivre.

On a mis, dans de l'alcool à 55 degrés, 0,0002 d'acétate de cuivre; ensuite on a constaté quel était le mode de coloration par la teinture de gaïac, d'abord dans la solution alcoolique telle qu'on venait de la préparer, puis après y avoir ajouté certaines substances.

I. La solution alcoolique, sans aucune addition, est restée incolore pendant une à deux minutes; alors elle a pris une teinte bleue : c'est exactement ce qui a lieu avec l'eau-de-vie de prunes contenant du cuivre.

II. L'huile essentielle d'amandes amères, l'essence de menthe, l'essence de citron n'ont pas activé l'action de la teinture de gaïac; la solution alcoolique est restée incolore lors de l'addition des essences; elle ne s'est colorée en bleu que graduellement.

III. L'essence de térébenthine ajoutée à la solution alcoolique a sensiblement accéléré l'action de la teinture de gaïac; en moins d'une minute après l'introduction de la résine, le liquide a été coloré.

IV. L'essence de bergamote a communiqué à la solution alcoolique la propriété de bleuir instantanément par le gaïac, comme le kirsch tenant du cuivre.

V. On a préparé un kirsch artificiel, en aromatisant de l'alcool à 55 degrés avec de l'eau de laurier-cerise et l'on y a mis 0,0002 d'acétate de cuivre. La coloration en bleu par le gaïac á été instantanée (1).

Ce résultat était prévu, puisque dans l'eau de laurier-cerise il entre de l'essence d'amandes amères et de l'acide prussique, comme dans le kirsch, ce qui ne veut pas dire que le kirsch ne renferme pas d'autres substances; mais ce résultat montre combien il est inexact, et je puis dire dangereux, de prétendre que la réaction du gaïac permet de distinguer le kirsch naturel de celui qu'on prépare avec de l'eau de laurier-cerise, puisqu'il suffirait de dissoudre dans ce dernier un peu d'acétate de cuivre pour qu'on l'acceptât comme du kirsch provenant de la distillation des merises.

Bien qu'il soit rigoureusement établi, par les expériences de M. Bouis, que la coloration en bleu du kirsch, par la poudre ou la teinture de gaïac, est due à la présence du cuivre, le commerce n'en persiste pas moins à repousser comme étant de qualité inférieure, comme falsifié, le kirschenwasser qui ne se colore pas, tandis qu'il accepte celui dans lequel il y a du cuivre introduit, par suite de l'incurie de distillateurs assez négligents pour ne pas tenir leurs alambics dans un état convenable de propreté. Ce fait est très-préjudiciable à l'industrie loyalement exercée. J'en ai la preuve dans une lettre que m'adresse un négociant de Luxeuil (Haute-Saône); j'en donnerai ici un extrait :

« Je suis distillateur de kirsch. Mes alambics sont chauffés au bain-marie : on charge dans chaque appareil 5 hectolitres de cerises fermentées; j'obtiens, comme rendement, la quantité d'alcool désirable, mais mon produit

(1) La réaction du gaïac sur l'alcool tenant un sel de cuivre a lieu également à l'abri de l'atmosphère.

ne prend pas la teinte bleue au contact de la poudre de gaïac ; or c'est à cette épreuve que les marchands soumettent le kirsch que je leur présente, et parce qu'il ne bleuit pas, ils prétendent qu'il est impur. Cependant il est exempt de tout mélange; mais l'idée que le kirsch doit bleuir par le gaïac est aujourd'hui acceptée comme un article de foi. Le kirsch distillé dans les campagnes, où l'on fait usage de petits alambics chauffés à feu nu, bleuit au contact du gaïac. D'où vient cette différence? »

La réponse à cette question est dans ce que j'ai exposé précédemment, et sans examiner si, comme l'assurent des personnes compétentes, le kirsch, l'eau-de-vie de vin sortant des appareils perfectionnés en vue d'un plus fort rendement en alcool ou de l'économie du combustible, n'ont pas toute la qualité, tout le parfum qu'on rencontre dans les mêmes produits obtenus avec les alambics primitifs chauffés à feu nu, toujours est-il qu'il ne s'y trouve pas de cuivre, ce qui arriverait du reste avec l'ancien système, si l'on prenait la précaution d'étamer les chapiteaux et les serpentins.

J'ai cherché quelle pouvait être la proportion de cuivre contenue dans un excellent kirsch distillé par un brûleur alsacien; de 1 litre, on a retiré $0^{gr},10$ de métal, équivalant à $0^{gr},314$ d'acétate neutre $C^4H^3CuO^4+HO$. Je rappellerai que, dans un litre du même kirsch, on avait dosé $0^{gr},1$ d'acide prussique. Il est curieux de rencontrer dans une liqueur très-appréciée deux substances toxiques à un haut degré, du cuivre et de l'acide cyanhydrique (prussique). L'usage du kirsch n'occasionne cependant aucun inconvénient, et l'on peut dire que « les gens qu'il empoisonne se portent à merveille; » son innocuité dépend certainement de la faible dose à laquelle on le prend.

La capacité d'un verre à liqueur ne dépasse pas 20 centimètres cubes. Pour ce volume, le kirsch examiné (je ne réponds que de celui-là) renfermait :

Acide prussique.	$0^{gr},0020$
Cuivre exprimé en acétate neutre. . . .	0 ,0063 = cuivre $0^{gr},0020$.

Le paysan alsacien boit le kirsch à plus forte dose; le verre dans lequel on l'offre ordinairement jauge près de 60 centimètres cubes. C'est la ration que l'on accorde à des voituriers obligés de sortir de grand matin. Cette ration contiendrait :

Acide prussique.	$0^{gr},006$
Cuivre exprimé en acétate neutre. . . .	$0^{gr},0189$ = cuivre $0^{gr},0060$.

Il peut paraître singulier qu'une boisson alcoolique tenant en dissolution 2 à 3 dix-millièmes d'un sel de cuivre ne soit pas douée d'une saveur métallique perceptible : il en est cependant ainsi, et c'est précisément parce que c'est une boisson très-alcoolique, ainsi que je m'en suis convaincu par l'expérience que voici :

I. On a dissous $0^{gr},25$ d'acétate de cuivre dans un litre d'eau. La solution avait une saveur métallique, assez prononcée pour être fort désagréable, et persister après qu'on l'eut rejetée. L'ammoniaque a déterminé dans la solution une nuance bleue très-perceptible.

II. On a dissous $0^{gr},25$ d'acétate de cuivre dans un litre d'alcool à 55 degrés. La solution ne possédait pas plus la saveur métallique que le kirsch renfermant la même dose de cuivre. Même après avoir gardé le liquide dans la bouche pendant quelque temps, on n'éprouva pas la sensation qu'occasionnait l'acétate dissous dans l'eau. L'ammoniaque ne fit pas apparaître, dans la solution alcoolique, la nuance bleue qu'elle avait produite dans la solution aqueuse.

Sans doute, 2 à 3 dix-millièmes d'un sel de cuivre dans un kirsch ne lui communiquent peut-être pas la propriété vénéneuse, si l'on a égard à la faible dose à laquelle on le consomme; mais, comme le métal est introduit par accident, il peut arriver que, dans certains cas, la proportion soit plus forte que celle que j'ai trouvée; par conséquent, il serait prudent d'interdire la vente d'une eau-de-vie renfermant du cuivre, car, en en tolérant la présence, il faudrait nécessairement fixer la limite de la tolérance : autrement, il pourrait arriver que, dans une intention criminelle, on en augmentât la quantité jusqu'à donner au liquide spiritueux des propriétés toxiques prononcées, et cela sans qu'on s'en aperçût, à cause de la faculté qu'a l'alcool de masquer la saveur métallique.

C'est d'ailleurs un principe, en administration, de ne pas permettre l'intervention de substances vénéneuses, ne fût-ce qu'en infime proportion, dans les aliments, dans les boissons. La préfecture de police fait saisir par ses agents les fruits confits dans le vinaigre, les légumes verts conservés, auxquels on a ajouté un sel de cuivre pour en rehausser la couleur; elle

défend la vente, non-seulement des sucreries, mais aussi des papiers dans lesquels on les enveloppe, lorsque dans la coloration de ces matières il entre du cuivre, du plomb, de l'arsenic.

Rien de plus simple que de découvrir le cuivre dans une liqueur alcoolique; il suffit d'y verser quelques gouttes de teinture de gaïac : s'il apparaît une couleur bleue, on aura la certitude de la présence d'un sel de cuivre dans le kirsch, ainsi que M. Bouis l'a démontré; j'ajouterai, comme venant à l'appui de cette conclusion, que j'ai constaté que tout kirsch qui est coloré en bleu par le gaïac donne, avec le ferrocyanure de potassium, un précipité rouge brun de ferrocyanure de cuivre.

Sur l'isomérie du perbromure d'acétylène avec l'hydrure d'éthylène tétrabromé; par M. Edme BOURGOIN (1).

Trois corps par leur composition répondent à la formule

$C^4H^2Br^4$:

1° Le perbromure d'acétylène qui prend naissance par l'action du brome sur l'acétylène;

2° Le bibromure d'éthylène bibromé qui résulte de la combinaison directe du brome avec l'éthylène bibromé;

3° Le carbure bromé que j'ai obtenu en faisant réagir le brome sur l'acide bibromosuccinique et que j'ai désigné sous le nom d'hydrure d'éthylène tétrabromé.

Les deux premiers sont décrits comme des corps liquides à la température ordinaire et sont considérés comme identiques. S'il en est ainsi, ils sont isomériques avec le troisième qui est solide et cristallisable.

Afin de mettre cette isomérie hors de doute, j'ai soumis à une étude attentive les propriétés de ce dernier carbure et celles du perbromure d'acétylène préparé en grande quantité de deux manières différentes.

I. *Hydrure d'éthylène tétrabromé.* — Lorsque l'on fait réagir le brome à 170° sur l'acide bibromosuccinique en présence de l'eau, on obtient un produit qui peut conserver longtemps

(1) Mémoire présenté à la Société de pharmacie de Paris.

l'état liquide; mais cet état est dû à la présence d'une petite quantité de produits accessoires. En effet, abandonné à lui-même, il finit ordinairement par cristalliser. On obtient de suite ce résultat en le dissolvant dans l'alcool éthéré, ce véhicule, laissant facilement déposer, à l'évaporation spontanée, de beaux cristaux, tandis que l'eau mère retient en dissolution les quelques traces de produits étrangers plus solubles qui s'opposaient à la cristallisation. On arrive au même but en touchant le liquide avec une trace d'un cristal de la même substance : la solidification a lieu immédiatement.

D'ailleurs, quand on exécute la préparation de ce corps à une température relativement basse, vers 125° par exemple, ce qui a lieu en présence d'une grande quantité d'eau, on évite la formation de ces produits secondaires et le carbure obtenu se prend en masse cristalline à la température ordinaire. Tous ces faits excluent l'idée d'une modification isomérique.

L'hydrure d'éthylène tétrabromé cristallise en magnifiques aiguilles qui peuvent atteindre plusieurs centimètres de longueur. Ces cristaux, malgré leur belle apparence, se prêtent mal à une détermination cristallographique.

Il fond à 54°,5 et se solidifie à peu près à la même température. Lorsqu'on le chauffe au-dessus de 150°, il se colore peu à peu, puis distille vers 206°, en se décomposant partiellement.

Il est insoluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool absolu, très-soluble dans l'éther. Il se dissout également dans le chloroforme et dans le sulfure de carbone. Il convient de se servir d'un mélange d'alcool et d'éther pour obtenir une belle cristallisation.

II. *Perbromure d'acétylène.* — Je l'ai préparé en régénérant de l'acétylène cuivreux, l'acétylène provenant de la combustion incomplète du gaz d'éclairage. Le gaz, après avoir traversé un flacon laveur contenant une dissolution de potasse caustique, a été dirigé dans du brome placé sous une couche d'eau et maintenu à une température de 50° environ. Le bromure liquide ainsi préparé, séparé de l'excès de brome par une dissolution étendue de potasse, a présenté les caractères du corps décrit par M. Reboul.

Lorsqu'on l'additionne de quelques cristaux d'hydrure d'éthylène tétrabromé, ces cristaux se dissolvent simplement sans déterminer la cristallisation de la masse; il en est de même quand on répète l'expérience à quelques degrés au-dessous de zéro.

En vue d'obtenir peut-être un produit différent, j'ai fait réagir l'acétylène sur le brome en vapeur, ce qui donne lieu à une réaction énergique accompagnée d'un grand dégagement de chaleur. Après les lavages alcalins, on obtient un produit qui renferme les trois composés suivants : 1° du perbromure d'acétylène, produit principal; 2° un corps nouveau qui résulte de l'action du brome sur le précédent; 3° une petite quantité d'une matière cristallisée qui se sépare quand on soumet le mélange à une température de — 20°. Ce dernier corps fond au-dessus de 150° et diffère par conséquent de l'hydrure d'éthylène tétrabromé.

Il résulte des expériences qui précèdent que le perbromure d'acétylène est isomérique avec l'hydrure d'éthylène tétrabromé.

On peut expliquer ce fait en remarquant que le premier de ces composés est un produit d'addition qui appartient à la série de l'acétylène, laquelle paraît se confondre ici avec celle de l'éthylène, tandis que le second est un dérivé par substitution de l'hydrure d'éthylène ou hydrure d'éthyle. Il existe entre ces corps une différence analogue à celle que l'on observe entre la liqueur des Hollandais bichlorée, par exemple, et l'éther chlorhydrique trichloré.

De l'action du brome sur quelques alcools; par M. E. HARDY.

La découverte du chloroforme fut faite en 1831 presque simultanément, par Soubeiran, en France, et par Liebig, en Allemagne. L'année suivante, en 1832, Liebig obtint le chloral, et M. Dumas constata plus tard la réaction remarquable qui unit ces deux composés l'un à l'autre. Ces travaux ouvrirent une voie nouvelle d'exploration, et ne tardèrent pas à suggérer

l'idée qu'il existe des composés semblables dans lesquels le brome est substitué au chlore.

L'action du brome sur l'alcool a été étudiée depuis longtemps. Lœvig, en 1832, reconnut que le bromal est un des produits de cette réaction; il le prépara en versant peu à peu trois ou quatre parties de brome dans une partie d'alcool absolu, refroidi par de la glace, et, après avoir abandonné le mélange à lui-même pendant quinze jours et distillé les trois quarts du liquide, il ajouta de l'eau au résidu et recueillit des cristaux d'hydrate de bromal.

A cette méthode, longue et peu avantageuse, Schœffer substitua le mode opératoire suivant : il fit arriver le brome en vapeur dans une quantité relativement faible d'alcool, et il obtint, comme produits de la réaction, du bromure d'éthyle, de l'acide bromhydrique avec un peu de brome, une petite quantité d'éther acétique, du bromal, du bromoforme, du tétrabromure de carbone et une matière qui se décompose par l'eau en donnant de l'acide bibromacétique.

Ce procédé, comme celui de Lœwig, amène la formation d'un grand nombre de produits secondaires et ne laisse pas comprendre d'une manière simple les transformations que subit l'alcool en présence du brome. On arrive facilement à ce résultat en faisant tomber, à plusieurs reprises, une quantité convenable de brome dans un ballon à long col contenant de l'alcool absolu, de manière à éviter une trop forte élévation de température. On scelle le ballon à la lampe, et on le chauffe quelques heures à 100° dans un bain d'eau bouillante. Quand la réaction est terminée, aucun gaz ne se dégage pendant l'ouverture des ballons, et le liquide, parfaitement décoloré, forme deux couches qu'il est facile de séparer à l'aide d'un entonnoir à robinet. La couche supérieure contient de l'acide bromhydrique en dissolution dans l'eau; la couche inférieure, du bromure d'éthyle et du bromal en partie libre, en partie uni à une molécule d'alcool, combinaison comparable à l'alcoolate de chloral décrit par M. Personne, et à laquelle, d'après la même nomenclature, nous donnerons le nom d'*alcoolate de bromal*, en réservant d'ailleurs toute interprétation théorique :

$$3(C^2H^6O) + 8Br = \underbrace{C^2H^5Br}_{\text{Éther bromhydrique.}} + \underbrace{C^2HBr^3O, C^2H^6O}_{\text{Alcoolate de bromal.}} + 4HBr + H^2O$$

$$2(C^2H^6O) + 8Br = \underbrace{C^2H^5Br}_{\text{Éther bromhydrique.}} + \underbrace{C^2HBr^3O}_{\text{Bromal.}} + 4HBr + H^2O;$$

ces substances se séparent par la distillation.

Une réaction semblable se produit quand on remplace l'alcool éthylique par les alcools supérieurs de fermentation.

Alcool propylique. — L'alcool propylique, chauffé à 100° avec du brome dans des tubes scellés, se partage en deux couches : l'une formée par de l'eau tenant en dissolution de l'acide bromhydrique, l'autre formée d'éther propylbromhydrique et de propylalcoolate de propylbromal :

$$3(C^3H^8O) + 8Br = \underbrace{C^3H^7Br}_{\text{Éther propylbromhydrique.}} + C^3H^8O, \underbrace{C^3H^3Br^3O}_{\text{Propylalcoolate de propylbromal.}} + 4HBr + H^2O;$$

Le propylalcoolate de propylbromal est un liquide légèrement jaunâtre, qui fournit à l'analyse les chiffres suivants :

	Trouvé.					Calculé.
	I.	II.	III.	IV.	V.	
C.	21,9	22,5	21,1	»	»	20,3
H.	3,0	3,0	»	»	»	3,0
Br.	»	»	»	68,4	67,9	67,6

Ces nombres correspondent à la formule $C^3H^8O, C^3H^3Br^3O$.

Alcool butylique. — L'alcool butylique, soumis à l'action du brome dans les mêmes circonstances, donne une réaction semblable; mais, après un temps d'ébullition plus prolongé, on obtient deux couches : la couche inférieure, formée par de l'eau et par de l'acide bromhydrique; la couche supérieure, composée d'éther butylbromhydrique, de butylalcoolate de butylbromal et d'un résidu non volatil qui se charbonne dès que la température s'élève.

Le butylalcoolate de butylbromal fut soumis à la distillation dans un courant d'acide carbonique et donna à l'analyse :

	Trouvé.	Calculé.
Br.	63,4	62,6

chiffres qui correspondent à la formule $C^4H^5Br^3O, C^4H^{10}O$.

Dans cette distillation, le butylbromal lui-même n'a pas été obtenu. En rectifiant la substance sous une pression de 40 centimètres, on n'a encore séparé que le butylalcoolate de butylbromal, comme le prouvent les analyses suivantes :

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé.
C.	26,4	»	27,6
H.	»	»	3,9
Br.	»	62,8	62,6

La température s'est élevée à la fin de la distillation, et la masse contenue encore dans la cornue s'est décomposée en laissant un résidu de charbon.

Amylbromal. — Le brome, en réagissant sur l'alcool amylique, donne également naissance à de l'eau chargée d'acide bromhydrique et à un liquide plus dense; celui-ci est formé d'éther amylbromhydrique, facile à séparer par la distillation, et d'un liquide qui se sépare par le refroidissement quand une partie d'éther a distillé. Cette substance, mêlée avec de l'acide sulfurique, a été soumise à la distillation en diminuant la pression à l'aide d'une trompe. Il est passé un produit peu coloré : ce liquide a donné à l'analyse du brome le chiffre 51,4, intermédiaire entre les nombres 58,3 et 48,0, qui correspondent à une molécule d'amylbromal unie à une ou deux molécules d'alcool amylique.

Ces réactions identiques pour l'alcool et ses homologues supérieurs, pourraient donc se traduire par une formule générale.

Ces recherches ont été faites à l'École de médecine dans le laboratoire de pharmacologie de M. le professeur Jules Regnauld.

Sur la nature chimique de la digitaline; par M. C. KOSMANN, pharmacien à Nancy, docteur ès sciences, membre de la Société de pharmacie de Paris.

Il existe dans la digitale pourprée un principe immédiat qui a été nommé successivement digitaline, digitasoline, digi-

talétine. Ce produit est soluble dans l'eau, il est très-hygroscopique et aussi très-altérable par l'action de l'eau, des acides et des alcalis. Lorsqu'il est soumis à l'action des acides sulfurique ou chlorhydrique étendus, il se dédouble d'abord en glucose et en digitaline insoluble; mais celle-ci étant soumise encore à l'action continuée des acides, se dédouble de nouveau en glucose et en digitalirétine qui a été nommée aussi paradigitalétine; cette digitalirétine se décompose ultérieurement par l'action prolongée des acides, en digitalirétine déshydratée et en quatre molécules d'eau.

La digitaline soluble est un principe immédiat tellement altérable par l'action des agents énergiques, tels que les acides, l'eau et la chaleur, que les différents produits qui furent retirés de la plante, sous les noms de digitasoline, digitaline, digitalétine, paradigitalétine et digitalirétine, dérivent tous d'un seul et même principe immédiat, la digitaline soluble, en laquelle résident à un haut degré les propriétés médicales de la plante : la digitaline y est à l'état soluble, mais s'altère partiellement dans la plante même par l'action des agents aqueux, salins ou acides, avec lesquels elle est en contact dans le tissu végétal; de sorte qu'elle se dissocie en partie en digitaline insoluble et en glucose. C'est pourquoi l'on retire toujours de la plante la digitaline soluble et la digitaline insoluble; cette dernière n'est du reste pas tout à fait insoluble dans l'eau, mais beaucoup moins soluble que la première. Ces deux digitalines soluble et insoluble sont des glucosides; dans la première, la digitalirétine est combinée avec deux molécules de sucre; dans la deuxième, elle est combinée avec une molécule de sucre seulement; car la première, en perdant une molécule de sucre, est devenue la deuxième et en même temps insoluble. Une molécule de chacune des deux digitalines soluble et insoluble étant traitée par l'acide sulfurique ou chlorhydrique étendu se dissout, la première, en une molécule de digitalirétine et en deux molécules de glucose, la deuxième en une molécule de digitalirétine et en une molécule de glucose. Toutes les deux sont très-amères et très-actives sur l'économie animale. La première est surtout fabriquée en Allemagne, la deuxième en France. Le procédé allemand consiste à traiter les feuilles

de digitale pourprée, séchées et pulvérisées par huit fois leur poids d'alcool à 80 degrés centésimaux, et cela deux fois de suite; l'alcoolé très-amer est distillé pour en retirer une grande partie de l'alcool; le résidu de la distillation est filtré, puis traité par l'acétate triplombique; la liqueur est filtrée et soumise à l'action de l'hydrogène sulfuré pour séparer l'excès de plomb, filtrée de nouveau, et traitée par une solution de tannin; le précipité abondant est recueilli sur un filtre et lavé à l'eau, puis il est dissous dans l'alcool; le soluté alcoolique est traité par l'acétate triplombique qui précipite le tannin à l'état de tannate plombique; le soluté filtré est traité par l'hydrogène sulfuré pour le débarrasser de l'excès de plomb, la liqueur filtrée est évaporée lentement; le résidu est traité d'abord par l'éther qui dissout les matières grasses et âcres, puis par l'alcool qui dissout la digitaline; on obtient celle-ci par une évaporation lente du soluté. On la sépare en digitaline soluble et insoluble, au moyen de l'eau froide qui dissout la première et laisse la seconde. Le soluté aqueux de digitaline soluble est traité par le charbon animal, ou mieux, de nouveau par un soluté de tannin; le tannate de digitaline est redissous dans l'alcool, le soluté est traité par l'acétate triplombique, et la liqueur filtrée par l'hydrogène sulfuré; filtrée de nouveau, elle fournit, par l'évaporation lente, la digitaline soluble à un haut degré de pureté et d'une énergie extrême sur l'économie animale. On retire ainsi :

	0,623 p. 100	de digitaline	soluble
et	0,167 —	—	insoluble.
En tout	0,790 p. 100	de produit.	

La digitaline soluble a fourni à l'analyse élémentaire :

C.	55,26
H.	7,89
O.	36,85
	100,00

La formule $C^{54}H^{42}O^{27}$ exige les nombres suivants :

C.	55,69
H.	7,26
O.	37,05
	100,00

Cette digitaline soluble attire l'eau avec avidité; c'est pourquoi celle que j'ai analysée en 1859 pour ma thèse de doctorat ès sciences était conforme à la formule $C^{54}H^{42}O^{27}+3HO$ et a fourni les nombres suivants :

C.	52,703
H.	7,574
O.	39,723
	100,000

qui sont presque identiques aux nombres :

C.	53,20
H.	7,39
O.	39,41
	100,00

exigés par la formule

$$C^{54}H^{45}O^{30} = C^{54}H^{42}O^{27} + 3HO \text{ (1)}.$$

D'un autre côté, la digitaline insoluble, appelée aussi digitalétine par les Allemands, donne à l'analyse les nombres suivants :

C.	58,741
H.	7,692
O.	33,567
	100,000

Sa formule est :

$$C^{42}H^{33}O^{18}. \text{ Or } \underbrace{C^{54}H^{45}O^{30}}_{\text{Digitaline soluble.}} - \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Glucose.}} = \underbrace{C^{42}H^{33}O^{18}}_{\text{Digitaline insoluble.}},$$

La digitaline insoluble, traitée par SO^3 étendu, abandonne de nouveau une molécule de glucose en devenant digitalirétine.

$$\underbrace{C^{42}H^{33}O^{18}}_{\text{Digitaline insoluble.}} + 4HO = \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Glucose.}} + \underbrace{C^{30}H^{25}O^{10}}_{\text{Digitalirétine.}}$$

La digitalirétine a fourni à l'analyse :

C.	63,225
H.	8,414
O.	28,361
	100,000

(1) V. *Journal de pharmacie et de chimie*, juillet 1860.

La formule ci-dessus exige :

C.	63,50
H.	8,77
O.	27,73
	100,00

Mais par l'action prolongée de SO^3 étendu et de la chaleur, cette digitalirétine perd encore quatre molécules d'eau et devient la digitalirétine déshydratée, qui fournit pour 100 parties :

C.	72,289
H.	8,434
O.	19,277
	100,000

Celle-ci est le dernièr terme de la décomposition de la digitaline. Sa formule est $C^{30}H^{21}O^{6} = C^{30}H^{25}O^{10} - 4HO$.

Elle se rapproche déjà beaucoup des véritables résines par sa grande proportion de carbone; elle fond à 60° C., possède une saveur âcre, est insoluble dans l'eau, soluble dans l'ammoniaque, l'éther et l'alcool, tandis que la digitalirétine $C^{30}H^{25}O^{10}$ commence à fondre à 169° C., est insoluble dans l'eau, l'ammoniaque et la soude caustique, très-peu soluble dans l'éther, soluble dans l'alcool chaud, d'une saveur un peu amère; elle offre des grains cristallins brillants au soleil ou des paillettes nacrées. Les Allemands l'ont aussi appelée paradigitalétine.

Ainsi donc la digitaline soluble se dédouble en deux temps : voici les formules de dédoublement :

1° $C^{54}H^{42}O^{27} + 3HO$ = digitaline soluble hydratée.
Moins $C^{12}H^{12}O^{12}$ = 1 molécule de glucose

Reste $C^{42}H^{33}O^{18}$ = digitaline insoluble.

2° Et $C^{42}H^{33}O^{18} + 4HO$ = digitaline insoluble.
Moins $C^{12}H^{12}O^{12}$ = 1 molécule de glucose.

Reste $C^{30}H^{25}O^{10}$ = 1 molécule de digitalirétine.

Mais $C^{30}H^{25}O^{10}$ = 1 molécule de digitalirétine.
Moins $H^{4}O^{4}$ = 4HO.

Reste $C^{30}H^{21}O^{6}$ = digitalirétine deshydratée.

Si l'on compare la digitaline soluble à la salicine, on voit

qu'il y a une grande ressemblance entre ces deux corps; en effet, une molécule de salicine soluble en perdant deux molécules de glucose devient saligénine, beaucoup moins soluble, et celle-ci en perdant deux molécules d'eau devient salirétine insoluble. De plus la salicine se combine aux bases; de même j'ai obtenu une combinaison de digitaline avec l'oxyde de sodium, un digitalinate de soude parfaitement cristallisé sous forme radiée. (Voir *Journal de pharmacie et de chimie*, juillet 1860.)

Si maintenant je compare la composition de la digitaline cristallisée de MM. Homolle et Nativelle dont il est fait mention dans ce même recueil, à celle de ma digitalirétine, je trouve qu'elles ont presque la même composition centésimale. En effet :

Digitaline cristallisée de MM. Homolle et Nativelle.		Digitalirétine de C. Kosmann.	
C.	62,08	C.	63,225
H.	8,23	H.	8,414
O.	29,69	O.	28,361
	100,00		100,000

Ou même je trouve qu'elle est intermédiaire entre la digitaline insoluble et la digitalirétine. Car en prenant une molécule de digitaline insoluble et deux molécules de digitalirétine $= (C^{42}H^{33}O^{18} + 2(C^{30}H^{25}O^{10})$, on obtient un mélange qui a pour composition centésimale :

C.	61,261
H.	8,308
O.	30,431
	100,000

fort rapprochée de la digitaline cristallisée de MM. Homolle et Nativelle. Si l'on prend une molécule de la première et trois molécules de la deuxième, ce mélange contiendra pour 100 parties :

C.	61,682
H.	8,411
O.	29,907
	100,000

Il est donc possible que la digitaline cristallisée de MM. Ho-

molle et Nativelle soit déjà un produit altéré en partie par la multiplicité des manipulations, et il importe fort que la médecine s'en tienne à la digitaline soluble ou insoluble, telle qu'elle est obtenue par les méthodes ordinaires, ce produit étant d'une très-grande efficacité.

Quant à la digitaline de M. Nativelle, je suis porté à croire que ce produit est loin d'avoir la pureté nécessaire pour une analyse élémentaire. Il donne pour 100 parties :

C.	54,72
H.	9,22
O.	36,06
	100,00

Ces chiffres ne conduisent à aucune formule raisonnable; divisés par leurs équivalents, ils donnent $C^{18}H^{18}O^{9}$. Si les nombres centésimaux étaient :

C.	55,26
H.	7,89
O.	36,85
	100,00

il en résulterait que ce corps ne serait autre chose que la digitaline soluble elle-même, dont il est parlé plus haut; mais l'analyse de M. Nativelle donne beaucoup trop d'hydrogène.

Comme conclusion, je crois pouvoir affirmer que c'est la digitaline soluble qui est primitivement élaborée par la plante, et que c'est elle qui fournit par dédoublement les autres produits ci-dessus nommés.

De l'action des liquides alimentaires ou médicamenteux sur les vases en étain contenant du plomb; par M. Fordos.

Mes recherches sur le plomb m'ont conduit à m'occuper des alliages d'étain et de plomb, qui sont employés journellement à la confection des vases et ustensiles divers et à l'étamage des vases culinaires. Les faits que j'ai observés et les conséquences qui en découlent, au point de vue de l'hygiène, me paraissent avoir une importance telle, que je crois utile de les faire connaître, bien que mon travail ne soit pas encore terminé.

Les expériences que je vais rapporter me semblent concluantes ; elles ont été faites avec les vases en étain des hôpitaux, qui contiennent 10 p. 100 de plomb.

1° Dans des pots d'étain, munis de couvercles, qui sont employés dans les pharmacies pour faire des infusions, j'ai introduit de l'eau acidulée, contenant 1 gramme pour 100 d'acide acétique cristallisable. Au bout de quelques jours, j'ai remarqué sur les parois internes des vases un léger dépôt blanc, soluble dans l'eau acidulée et communiquant à celle-ci tous les caractères d'une solution plombique ; en effet, la liqueur précipite en jaune par l'iodure de potassium, en blanc par l'acide sulfurique, et en noir par l'hydrogène sulfuré. Toutefois, ce dernier caractère n'a pas une grande importance, parce qu'il existe en même temps dans la liqueur un sel d'étain qui précipite également en noir par l'hydrogène sulfuré.

L'expérience que je viens de citer prouve que le dépôt blanc renferme un sel de plomb. Une autre preuve de la présence d'un sel de plomb se trouve dans ce fait, qu'en essuyant les parois des vases avec du papier mouillé on communique à celui-ci la propriété d'être coloré en jaune par la solution d'iodure de potassium. Enfin, dans quelques expériences, j'ai observé, à l'intérieur des vases, des cristaux aiguillés d'un sel de plomb, qui est sans doute de l'acétate.

Je dois dire que la quantité de plomb contenu dans le liquide acétique ne va pas en augmentant ; il peut même arriver que la liqueur cesse de précipiter par l'iodure de potassium, lorsqu'elle est restée longtemps en contact avec l'étain, parce que ce dernier métal jouit de la propriété de précipiter le plomb de ses solutions.

J'ai expérimenté, sur les mêmes vases d'étain, avec du vin et du vinaigre : ces deux liquides n'ont pas tardé à devenir plombifères, en dissolvant le sel de plomb qui se forme sur les parois des vases, mouillées par le vin ou le vinaigre, et exposées au contact de l'air.

Les vases d'étain présentent un autre inconvénient dans leur emploi pour le maniement du vin rouge : ils sont attaqués par le vin, et le sel d'étain produit, précipitant la matière colorante,

amène assez rapidement dans le liquide un trouble plus ou moins marqué.

2° J'ai mis du vin rouge dans deux gobelets en étain, un gobelet neuf et un gobelet ayant déjà servi ; le vin, après vingt quatre heures de contact, m'a donné, dans les deux cas, une quantité appréciable de plomb.

Dans cette expérience, la présence du plomb est due à la même cause que dans le cas précédent, c'est-à-dire à la dissolution, dans le vin, du composé plombique qui prend naissance dans les mêmes circonstances.

3° J'ai examiné de la limonade tartrique après un séjour de vingt-quatre heures dans des pots à tisane en étain, et j'ai pu y constater la présence du plomb.

Il résulte de ces expériences que, dans les alliages d'étain et de plomb, le plomb est attaqué en même temps que l'étain, ou même avant, en présence de l'air et des liquides acides tels que vin, vinaigre, limonade, etc. Il peut y avoir un danger sérieux à se servir de ces alliages, soit pour la fabrication de vases destinés à contenir des boissons, soit pour l'étamage des vases et ustensiles de cuisine (1).

Sur le camphre monobromé ; par M. GAULT, pharmacien à Nancy.

M. Gault a résumé dans une note intéressante les recherches faites par divers chimistes sur le camphre monobromé et a examiné les meilleures conditions de sa préparation. Ce composé étant employé par quelques médecins, il nous a paru intéressant de faire connaître sa préparation et ses principaux caractères.

Le camphre monobromé a été découvert par M. Schwartz,

(1) Aux termes de l'ordonnance de police du 15 juin 1862, les ustensiles et vases de cuivre ou d'alliage de ce métal destinés à contenir des aliments ou des médicaments, doivent être *étamés à l'étain fin.*

Les vases d'étain employés pour contenir des boissons ou préparer des substances alimentaires ne doivent renfermer au plus que 10 *p.* 100 *de plomb* (art. XXIII). P.

en 1862, et successivement étudié par MM. Perkin, Maisch et Gault.

On sait que le camphre se combine avec le brome par simple addition et qu'il donne un produit très-instable, $C^{10}H^{16}OBr^{2}$. M. Perkin a observé qu'en distillant ce corps et en purifiant la matière qui passe au-dessus de 264°, on obtient le camphre monobromé :

$$C^{10}H^{16}OBr^{2} = C^{10}H^{15}OBr + HBr.$$

Bromure de camphre.	Camphre monobromé.	Acide bromhydrique.

Le camphre monobromé est donc du camphre dans lequel un atome d'hydrogène est remplacé par un atome de brome.

Le camphre monobromé peut se préparer en chauffant à 100°, pendant quelques heures, dans des tubes scellés, 1 molécule de camphre et 2 atomes de brome, et en purifiant le produit; mais ce procédé n'est pas pratique et occasionne une grande perte.

M. Maisch a proposé de préparer le camphre monobromé en formant d'abord le dibromure de camphre, à une température peu élevée et en présence de l'alcool, en décomposant le dibromure de camphre à la température de 132° et en transformant à 260° une grande partie du résidu huileux en camphre monobromé. Suivant M. Gault, l'intervention de l'alcool n'est pas nécessaire. Ce chimiste, mettant à profit les observations de MM. Perkin et Maisch, conseille d'employer le procédé suivant. Nous le donnons tel qu'il l'a décrit lui-même :

J'introduis, dit-il, une quantité arbitraire de camphre pulvérisé dans un ballon ayant une capacité environ dix fois plus grande que le volume du dibromure à préparer; je fais tomber ensuite sur cette poudre, en agitant sans cesse, un filet de brome liquide, et je cesse d'en ajouter dès que le camphre est liquéfié. Je me suis assuré que dans ces conditions on employait approximativement 2 atomes de brome pour 1 molécule de camphre.

La transformation du dibromure de camphre en camphre monobromé s'opère dans le même ballon auquel on adapte un large et long tube abducteur plongeant dans une lessive alcaline

afin d'absorber les vapeurs qui pourraient incommoder l'opérateur.

Le ballon est placé dans un bain-marie qu'on porte à l'ébullition ; la réaction ne tarde pas à se manifester, elle est assez vive et accompagnée d'un dégagement abondant de gaz bromhydrique et de quelques vapeurs de brome et de camphre non décomposé. Le liquide, d'abord brun foncé, acquiert une couleur ambrée, et le dégagement de gaz se ralentit brusquement.

La disposition de l'appareil et le dégagement tumultueux des gaz ne m'ont pas permis de constater la température exacte de la réaction, mais il est certain qu'elle se manifeste entre 80 et 90° et n'atteint pas 132°. Cette température, indiquée par M. Maisch, est trop élevée; j'insiste sur ce dernier point, parce que j'ai pu me convaincre, par comparaison des autres procédés, que la quantité de produit huileux est ainsi notablement diminuée, et que la purification du camphre monobromé en devient beaucoup plus facile. Le liquide ambré qui reste dans le ballon se solidifie par refroidissement, et présente alors une masse friable et légèrement citrine. Si l'on verse le contenu du ballon dans une capsule, on remarque que le dégagement d'acide bromhydrique continue et ne cesse qu'au bout de quelques heures; la masse présente d'ailleurs une réaction très-acide.

Mais si ce même liquide est projeté dans l'eau distillée bouillante, et si l'ébullition est entretenue quelque temps à l'air libre, le gaz bromhydrique est presque totalement soustrait à la masse, et les dernières vapeurs de brome qui peuvent la souiller sont également enlevées; celle-ci est alors presque blanche. Je dois faire remarquer à ce sujet que la volatilisation du camphre monobromé, par l'intermédiaire de la vapeur d'eau, fait annoncé par M. Maisch, n'est pas assez notable pour détruire les avantages de cette première phase de purification. Pour obtenir le produit incolore et cristallisé, on peut suivre la méthode de décoloration par le charbon animal, ou celle des cristallisations successives. Dans l'un et dans l'autre cas, la masse citrine de camphre monobromé brut est traitée par l'alcool bouillant marquant 90 à 95°, et la liqueur filtrée est abandonnée à la

cristallisation. Les cristaux obtenus sont desséchés à l'air libre sur du papier sans colle.

Le système des cristallisations successives présente sur celui de la décoloration un certain avantage; en effet, les eaux mères se colorent par leur concentration et exigent chaque fois une nouvelle addition de charbon.

Le camphre monobromé constitue des houppes de cristaux aiguillés, prismes incolores à base rectangulaire, atteignant jusqu'à 3 centimètres de longueur; ces cristaux sont durs et craquent sous la dent, leur odeur est à la fois camphrée et térébenthinée, moins pénétrante que celle du camphre, mais aussi moins fugace. Leur saveur, légèrement amère, rappelle celle du camphre et de la térébenthine de Venise.

Le camphre monobromé est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, les huiles fixes et volatiles, l'éther, le sulfure de carbone, le chloroforme, etc. Son point de fusion, suivant M. Maisch, est à 67°, et suivant d'autres observateurs, entre 70 et 76°. Chauffé jusqu'à 100°, il ne doit point donner de sublimé de camphre; calciné à blanc avec de la potasse, il laisse pour résidu un mélange de bromure et de carbonate de potassium.

Dans les eaux mères et sur les cristaux de seconde et de troisième formation se rencontre un produit huileux qui est constitué par du bromhydrate de camphre monobromé dont l'utilisation constitue la quatrième phase de la préparation.

On peut se débarrasser de ce produit en presque totalité, ainsi que je l'ai fait primitivement, en soumettant les cristaux à la pression entre des doubles de papier joseph; mais ce procédé, outre son imperfection, donne lieu à des pertes notables. J'avais, dans le même but, essayé l'action des alcalis, dans l'espoir de fixer l'acide bromhydrique du composé, mais le résultat n'a point répondu à mon attente. Il est donc préférable de suivre les indications fournies par M. Schwartz, d'après lesquelles la dissociation du bromhydrate de bromure de camphre s'opère à 260° en termes se rapprochant de l'équation suivante :

$$C^{10}H^{15}BrOHBr = C^{10}H^{15}BrO + HBr.$$

Je dois faire observer pourtant, que, pour éviter la carboni-

sation d'une notable portion du produit, il est préférable d'agir à une température au-dessous de 260°, car entre 200 et 220° le dégagement d'acide bromhydrique est abondant et la décomposition suivant l'équation presque complète.

Le produit du corps huileux, chauffé entre 200 et 220°, constitue une masse noire, visqueuse, qui, par le refroidissement, devient solide et cassante. Reprise par l'alcool bouillant, cette masse fournit, après filtration, de nouveaux cristaux incolores de camphre monobromé.

Si les propriétés antispasmodiques et sédatives du camphre monobromé se confirment, les médecins trouveront facilement ce produit dans son plus grand état de pureté, car avec les données ci-dessus, les pharmaciens pourront le préparer dans leurs laboratoires. C'est là le but que je désire atteindre en publiant ces observations.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

Note sur une modification des liqueurs de Fehling et Barreswill, employées au dosage du glucose; par M. P. Lagrange.

Pour déterminer exactement la proportion de glucose que renferment les sucres, les chimistes se servent de la liqueur de Fehling, ou plus ordinairement de celle de Barreswill.

On a reproché avec raison à ces liqueurs de manquer de stabilité, de changer de titre et, comme conséquence, d'introduire des erreurs dans l'analyse du glucose. Dans toute liqueur cuprique destinée au dosage de ce corps, il y a un point très-important à bien préciser : la quantité d'alcali nécessaire par rapport au tartrate neutre de cuivre. On se trouve entre ces deux alternatives : ou bien l'alcali n'est pas en proportion suffisante ; le réactif se décompose alors à l'ébullition prolongée en donnant un précipité de protoxyde rouge de cuivre; ou bien l'alcali est en grand excès ; il y a, dans ce cas, modification du sucre cristallisable ce qui amène des erreurs.

Je me suis appliqué avec le plus grand soin à déterminer la

quantité d'alcali convenable pour obtenir une liqueur très-stable, ne se décomposant pas à l'ébullition et n'ayant aucune action sur le sucre cristallisable. L'expérience m'a démontré que ces conditions sont remplies en prenant 40 parties de soude pour 1 partie de tartrate neutre de cuivre.

Voici la formule que je propose :

Tartrate neutre de cuivre sec.. .	10 grammes.
Soude caustique pure.	400 —
Eau distillée.	500 —

La soude dissout avec la plus grande facilité, même à froid, le tartrate de cuivre; on obtient ainsi une dissolution très-pure de tartrate double de cuivre et de soude dans un excès de soude.

Cette liqueur, portée pendant vingt-quatre heures à l'ébullition en remplaçant l'eau d'évaporation, soit seule, soit avec addition de sucre purifié par des lavages à l'alcool absolu, pour en éliminer toute trace de glucose, n'a donné aucune réduction d'oxyde de cuivre. Elle est inaltérable à la lumière diffuse (1).

Le tartrate de cuivre s'obtient en décomposant le sulfate de cuivre par le tartrate neutre de soude; le précipité est lavé par décantation et séché à 100° C.

On peut aussi préparer une liqueur très-pure de tartrate double de cuivre et de soude ayant la même composition et la même stabilité que la première, en se servant du procédé suivant. On décompose le nitrate ou le sulfate de cuivre par la soude; le précipité de deutoxyde de cuivre obtenu est lavé par décantation, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus trace de sel de soude. On redissout ensuite l'oxyde dans du tartrate neutre de soude, de façon que l'acide tartrique soit en rapport avec la proportion de cuivre, pour former du tartrate neutre de cuivre, puis on calcule quel poids de soude il faut ajouter à la solution pour observer les proportions indiquées plus haut, c'est-à-dire 40 parties de soude pour 1 partie de tartrate neutre de cuivre.

(1) La nouvelle formule de M. Lagrange est-elle préférable à celle de Fehling? L'expérience nous l'apprendra. Celle-ci est depuis longtemps dans les mains de tous les chimistes ; elle se conserve parfaitement à l'abri de la lumière et ne se décompose pas à la température de 100°, lorsque l'ébullition n'est pas prolongée. P.

Sur la composition et les propriétés physiologiques des produits du goudron de houille; par M. Dumas.

Le goudron de houille et les produits fournis par les usines à gaz ayant excité l'attention d'un grand nombre de personnes qui se sont occupées à rechercher des procédés propres à la destruction du Phylloxera, il m'a semblé qu'il ne serait pas inutile de soumettre à une analyse attentive les produits volatils de ce goudron et de comparer leurs effets physiologiques.

J'ai opéré sur le goudron provenant des houilles de Bességes, sur lequel M. Balbiani a fait ses intéressantes expériences.

Je n'entrerai pas ici dans les détails de l'analyse à laquelle je l'ai soumis. Elle ne pouvait avoir qu'un seul objet et devait consister à classer, par un premier triage, les produits de ce goudron en acides, en alcalis et en carbures neutres, plus ou moins volatils. En voici les résultats :

Composition du coaltar de la houille de Bességes.

		Pour 100.
Acides ou phénols.		1,8
Alcaloïdes.		2,5
Huiles limpides obtenues au-dessous de 110°.		1,5
—	de 110 à 120°. . .	1,0
—	de 120 à 140°. . .	1,5
—	de 140 à 160°. . .	1,4
—	de 160 à 180°. . .	1,2
Huile en partie solide	de 180 à 205°. . .	1,7
Paoduits concrets	de 205 à 212°. . .	3,6
—	de 212 à 220°. . .	5,8
—	de 220 à 230°. . .	3,6
Huile plus molle	de 230 à 240°. . .	4,4
Produits solides	de 240 à 270°. . .	4,5
—	de 270 à 290°. . .	3,1
—	de 290 à 330°. . .	4,2
—	de 330 à 350°. . .	3,8
Brai gras.		3,9
Brai sec.		42,2
Eau et perte.		8,3

Cette étude montre que la benzine existe dans ce goudron en proportion inférieure à ce qui s'en trouve généralement

dans ces sortes de produits; il faudrait donc chercher ailleurs les propriétés spécifiques qu'on lui attribue.

Ni les phénols, ni les alcaloïdes que ce goudron renferme n'en donneraient l'explication. M. Rommier a déjà fait voir que les alcaloïdes du goudron, quoique insecticides, ne jouissent pas, sous ce rapport, de caractères extraordinaires, et je me suis assuré qu'il en est de même des phénols du goudron qui nous occupe.

J'ai donc institué une série d'expériences, en vue de reconnaître les pouvoirs insecticides relatifs des carbures d'hydrogène plus ou moins volatils que j'en avais séparés.

J'ai fait, en conséquence, des mélanges de ces divers carbures avec du sable sec, renfermant chacun 1/100 du carbure liquide ou solide.

Dans un flacon d'une capacité de 100 centimètres cubes j'ai placé 1 gramme de l'un de ces mélanges que j'ai recouvert de ouate de coton; j'y ai introduit deux ou trois blattes, et j'ai refermé immédiatement ce flacon.

Tous les produits volatils retirés du goudron et caractérisés comme carbures neutres, essayés de la sorte, ont plus ou moins rapidement amené la mort des blattes, comme on le voit dans le tableau suivant :

Produits liquides bouillant au-dessous de 110°. .	Mort en 5 minutes.
— — de 110 à 120°.	— de 5 à 7 minutes.
— — de 120 à 140°.	— de 5 à 10 —
— — de 140 à 160°.	— de même.
— — de 160 à 180°.	— de 10 à 15 minutes.
Produits solides riches en naphtaline et bouillant de 180 à 240°.	Mort en 65 ou 75 minutes, mais dès le premier quart d'heure, l'insecte se renverse sur le dos.
Produits bouillant de 240 à 270°.	Mort au bout de 12 heures.
— de 270 à 350°.	Mort au bout de 24 heures.

Tous ces carbures, même les moins volatils, constituent donc d'énergiques insecticides. Les plus lents exercent une action sûre. Il semble donc que le goudron que j'ai employé se caractérise bien plutôt par la présence de la naphtaline ou autres

carbures solides et par celle des huiles lourdes à faible tension, que par celle de la benzine ou des huiles légères et volatiles.

Il doit peut-être même ses propriétés plus marquées à la faible volatilité de ces produits, qui, en leur permettant de rester longtemps dans le sol, leur donnerait le temps de fournir les vapeurs nécessaires à la destruction des Phylloxeras les plus profonds. La benzine ou les huiles volatiles comme elle, après avoir tué tous les insectes placés dans leur voisinage, se dissiperaient dans l'air extérieur, n'atteindraient pas les profondeurs du sol et, ne laissant rien après elles, livreraient de nouveau à l'ennemi les racines qu'elles en auraient d'abord débarrassées.

Les huiles lourdes, la naphtaline et les produits peu volatils contenus dans le goudron, au lieu de cet effet rapide, local et passager, auraient, au contraire, un effet lent, plus étendu et plus durable, qui semble mieux convenir à la double action qu'on cherche à produire : destruction des insectes présents, préservation contre de nouvelles invasions.

On sait que les huiles lourdes sont déjà mises en usage par les horticulteurs comme insecticides. On sait aussi que la naphtaline est employée à tous les usages du camphre, pour la conservation des étoffes, des fourrures et des pelleteries.

La naphtaline pure s'est montrée toxique, avec lenteur, il est vrai, les blattes restant longtemps frappées de stupeur, mais finissant par succomber.

Sur une disposition d'appareil permettant de recueillir l'iode qui se dégage pendant la fabrication du superphosphate de chaux; par M. P. Thibault.

La présence de l'iode dans certaines variétés de chaux phosphatée des départements de Tarn-et-Garonne et du Lot a été signalée déjà par quelques chimistes. Elle est facile à démontrer, car il suffit de traiter ces phosphates pulvérisés par l'acide sulfurique et de chauffer légèrement pour voir apparaître sur un papier imprégné d'empois d'amidon la coloration bleue caractéristique de ce métalloïde.

La plus grande partie de l'iode contenu dans ces phosphates est à l'état de composé soluble dans l'eau, probablement sous forme d'iodate de calcium; quelques-uns ne renferment que des traces d'iode, d'autres peuvent en contenir jusqu'à 2 millièmes. Les phosphates du Lot ne sont pas les seuls dans lesquels il y ait des composés iodés : j'en ai trouvé également dans les phosphates de Nassau et dans les phosphorites d'Espagne provenant des environs de Coçues (Estramadure).

Chargé d'installer une fabrique de superphosphate de chaux où l'on emploie comme matières premières les phosphates du Lot et les phosphorites d'Espagne, j'ai été conduit à chercher s'il ne serait pas possible, par une disposition d'appareils convenables, de recueillir les vapeurs d'iode et d'acide iodhydrique qui se dégagent au moment de l'attaque de ces phosphates par l'acide sulfurique. On sait, en effet, que pour préparer le superphosphate, dont l'emploi en agriculture est devenu si général, on mélange le phosphate de chaux naturel réduit en poudre fine avec un poids sensiblement égal d'acide sulfurique à 53° Baumé. L'élévation de température est considérable : le thermomètre marque 120 à 130°. En même temps se produisent dans la masse des phénomènes de réduction, grâce à l'acide sulfureux que l'acide sulfurique du commerce contient toujours en dissolution. Les composés de sesquioxyde de fer sont ramenés en partie à l'état de sels de protoxyde. L'acide iodique est détruit, de l'iode et de l'acide iodhydrique sont mis en liberté, de la vapeur d'eau, de l'acide carbonique et fluorhydrique se dégagent. Lorsque la quantité d'acide sulfureux est considérable, et qu'on agit sur des phosphates du Lot, l'atmosphère de la pièce est fortement colorée en violet pendant quelques minutes. Après quelques heures de contact, le mélange se transforme en une masse solide, formée principalement de phosphate acide de chaux et de plâtre.

J'ai disposé dans l'usine de M. Michelet un appareil qui permet de fabriquer le superphosphate de chaux d'une façon continue par des procédés mécaniques, et qui permet de recueillir l'iode, sans augmenter sensiblement le prix de revient du produit. Il se compose essentiellement d'un malaxeur en fonte, qui reçoit d'une manière continue la poudre et l'acide

dans un rapport constant. Le mélange tombe dans des chambres en briques où il se solidifie. Un aspirateur puissant entraîne les vapeurs acides formées et les force à traverser une colonne en tôle remplie de coke arrosé par un filet d'eau. Le même liquide repasse plusieurs fois dans le cylindre à coke. Il peut arriver à contenir jusqu'à 8 grammes d'iode par litre. Cet iode est à l'état de proto-iodure de fer, par suite de l'attaque du métal qui forme les appareils. Indépendamment de l'iodure de fer, on trouve dans le liquide du chlorure et du fluorure de fer, mais pas de traces de bromure, particularité qui a déjà été signalée par M. Kuhlmann.

Comme on se trouve en présence d'une dissolution de proto-iodure de fer, on peut séparer l'iode, d'après la méthode recommandée par Serullas, pour le traitement des eaux mères des soudes de varechs, en le précipitant à l'état d'iodure cuivreux. Il suffit de traiter le liquide de condensation, dont le titre en iode a été déterminé par un essai préalable, par une quantité suffisante de sulfate de cuivre. Il se précipite une poudre grise, dont la composition correspond à la formule $Cu^2I.HO$. Le précipité est lavé par décantation, mis à égoutter et séché. Pour en extraire l'iode, on le chauffe avec un excès d'acide sulfurique à 66° Baumé. L'iode se dégage et vient se condenser dans les parties froides de l'appareil. Il reste, dans le vase où la décomposition a eu lieu, une poudre brune que quelques chimistes ont considérée comme du sulfate de protoxyde de cuivre. Ce dépôt brun, traité par l'eau, se transforme en une poudre blanche, qui disparaît presque aussitôt en se dissolvant dans l'eau. Cette solution, après une courte exposition à l'air, contient du sulfate de cuivre, que l'on utilise dans une opération subséquente.

Grâce à la disposition d'appareils que je viens d'indiquer, on peut recueillir *tout l'iode* qui se dégage *à l'état gazeux* dans la fabrication du superphosphate de chaux; mais je dois faire observer que la quantité d'iode qui se volatilise est loin de représenter la totalité de ce corps contenu dans les matières premières : la plus grande partie reste malheureusement dans la masse; il est facile de s'en convaincre en posant sur une feuille

de papier amidonné du superphosphate récemment préparé : le papier ne tarde pas à bleuir.

Si l'appareil que j'ai installé ne permet pas encore de recueillir la totalité de l'iode, il présente cependant certains avantages, tels que la continuité et la régularité du travail, l'absence complète d'émanations incommodes et une grande économie de main-d'œuvre.

Grâce au prix élevé de l'iode, je ne doute pas qu'on arrive bientôt à réussir à l'expulser totalement des phosphates. L'extraction de ce corps se trouvera alors intimement liée à la fabrication des engrais dits *chimiques*. Il y a, en effet, dans le nitrate de soude du Chili des quantités notables d'iode, surtout à l'état d'iodate. On peut séparer ce sel du nitrate par un simple turbinage : après avoir mouillé le sel brut avec une solution saturée de nitrate de soude, on calcine l'iodate pour le transformer en iodure et on le précipite par le sulfate de cuivre, en même temps que le liquide de condensation provenant de la fabrication du superphosphate de chaux.

La matière colorante du sang ne contient pas de fer; par MM. Paquelin et Jolly. — *Procédé d'extraction de l'hématosine pure.* Les auteurs ont déjà établi dans une note publiée en 1873 : 1° que le fer existe dans le globule sanguin à l'état de phosphate tribasique de protoxyde; 2° que l'hématosine ne contient pas de fer, ainsi que l'avait vu M. Chevreul.

Deux procédés permettent d'extraire l'hématosine. Le premier consiste à isoler d'abord les globules des matières protéiques du plasma et à séparer ensuite l'hématosine des autres éléments du globule. La séparation des globules est basée sur la propriété que possède le sous-acétate de plomb liquide de former avec les matières albuminoïdes du plasma une combinaison insoluble et de ne pas se combiner avec les principes du globule. Les globules ainsi obtenus sont séchés, puis pulvérisés; leur poudre, mélangée avec cinq fois son poids d'acide acétique cristallisable, est soumise à une digestion de cinq à six heures dans un bain-marie à la température de 50°; les globules sont ainsi transformés en une masse gélatineuse que l'on traite par

une quantité considérable de benzine ou de sulfure de carbone.

Le liquide coloré en rouge que l'on obtient après plusieurs jours de macération, est filtré et le résidu est soumis à de nouvelles macérations dans la benzine ou le sulfure de carbone. Tous les liquides sont alors réunis, puis distillés jusqu'à consistance sirupeuse. Par l'évaporation à l'air libre on obtient une masse amorphe noire d'hématosine qui contient encore du fer.

Dans le deuxième procédé, que les auteurs préfèrent au premier, on fait macérer pendant huit jours les globules secs et pulvérisés dans de l'alcool à 90° centésimaux additionné de 10 p. 100 d'ammoniaque, on filtre, on épuise les globules par de nouvelles macérations et l'on sépare l'alcool par la distillation.

L'hématosine pulvérulente qui reste au fond de la cornue est ensuite recueillie sur un filtre, lavée, séchée, traitée, comme précédemment, par cinq fois son poids d'acide acétique cristallisable, puis soumise à l'action de la benzine ou du sulfure de carbone.

Pour débarrasser l'hématosine du fer qu'elle contient encore, les auteurs recommandent de la soumettre aux opérations suivantes : 1° chauffer à une douce température une partie d'hématosine avec dix parties d'acide acétique et deux parties et demie d'acide citrique en poudre, y ajouter un peu d'eau, et porter à l'ébullition pendant un quart d'heure; 2° verser dans le liquide qui laisse précipiter l'hématosine de l'ammoniaque goutte à goutte. L'hématosine se dépose en une couche résineuse molle après un repos de plusieurs jours. Le liquide qui la surnage donne avec le sulfhydrate d'ammoniaque un précipité de sulfure de fer; 3° continuer le traitement précédent jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de précipité de sulfure de fer ; 4° enfin dissoudre l'hématosine dans l'éther, filtrer, puis laisser évaporer spontanément la liqueur éthérée.

L'hématosine ainsi obtenue brûle sans laisser de cendres, est insoluble dans l'eau, très-peu soluble dans l'eau ammoniacale et dans l'alcool, très-soluble dans l'éther, le chloroforme, la benzine et le sulfure de carbone; elle est altérée par la potasse caustique.

Recherches sur la décomposition de quelques sels par l'eau; par M. Ditte. — Dans une première note, M. Ditte a examiné l'action de l'eau sur le sulfate de mercure HgO, SO^3. Au contact de l'eau et à la température ordinaire, le sulfate de bioxyde de mercure se colore immédiatement; du sous-sulfate 3HgO, SO^3 se précipite et l'eau devient fortement acide. La réaction continue ainsi, quand on ajoute du sel neutre, jusqu'à ce que la proportion d'acide sulfurique mis en liberté atteigne une certaine valeur-limite; à partir de ce moment, la liqueur ne décompose plus, mais dissout simplement le sulfate jusqu'à ce qu'elle en soit saturée.

Il résulte des expériences de M. Ditte que, à la température de 12°, l'eau, qui contient par litre moins de 67 grammes d'acide sulfurique libre, décompose le sel HgO, SO^3, s'empare de l'acide mis en liberté et se sature de sous-sulfate. Dès qu'elle arrive à contenir plus de 67 grammes d'acide, elle perd toute action chimique sur le sel neutre et le dissout sans le décomposer; elle le reproduit même, si la présence d'un excès de sous-sulfate lui en fournit les éléments, de telle sorte que, quel que soit le point de départ, on finit toujours par arriver à une liqueur contenant 67 grammes d'acide, pourvu que la température reste la même. En effet, la liqueur qui, à 12°, cesse de décomposer le sel neutre, l'attaque et le jaunit dès qu'on élève la température.

La présence d'un acide étranger dans la liqueur ne change rien au phénomène.

La seconde note de M. Ditte est relative à l'action de l'eau sur le nitrate de bismuth, le sous-nitrate de bismuth et le protochlorure d'antimoine.

A la température ordinaire les cristaux de *nitrate de bismuth*, BiO^3, $3AzO^5$, 3HO sont immédiatement décomposés par l'eau, qui devient fortement acide; en même temps apparaît un précipité blanc, toujours cristallisé. Les cristaux répondent à la formule BiO^3, AzO^5, avec 1, 2, 3 ou 4 équivalents d'eau, selon la température. La décomposition cesse dès que la proportion d'acide libre atteint 83 grammes par litre, et dès lors le

nitrate se dissout simplement. Si alors on ajoute soit de l'eau, soit de l'acide nitrique, la composition de la liqueur se modifie jusqu'à ce qu'elle revienne à cette quantité-limite d'acide libre, cédant de l'acide au sous-nitrate et reconstituant du sel neutre, si elle en contenait d'abord davantage, et décomposant le nitrate neutre dissous dès qu'elle en renferme moins. Des additions d'eau successives dans une solution acide de nitrate neutre déterminent la précipitation du sous-nitrate, et la liqueur revient toujours à son degré de concentration-limite jusqu'à ce que tout le sel neutre ait disparu; on ne retrouve plus alors que du sous-nitrate dissous dans la proportion qu'indique sa courbe de solubilité.

Quand on chauffe une solution limpide de nitrate neutre, on voit encore un précipité cristallisé de sous-nitrate qui disparaît par le refroidissement. C'est que la quantité-limite d'acide libre qu'une solution doit renfermer pour ne pas décomposer le sel neutre augmente quand la température s'élève. Dès qu'on chauffe, le sel neutre dissous se dédouble, mais par le refroidissement, l'acide nitrique libre s'unit au sous-nitrate résultant de l'élévation de température et le précipité disparaît.

Le *sous-nitrate de bismuth* BiO^3, AzO^5, HO est aussi décomposé par l'eau en acide libre et en un sel plus basique amorphe. La décomposition est faible à froid, mais à 100°, l'eau le décompose jusqu'à ce qu'elle contienne par litre $4^{gr},5$ environ d'acide libre; en épuisant ce sel par l'eau on obtient un nouveau nitrate basique, $2BiO^3$, AzO^5.

Toute liqueur à 100°, contenant moins de $4^{gr},5$ d'acide par litre, attaque immédiatement le sous-nitrate en se troublant; la liqueur s'éclaircit au delà de $4^{gr},5$, et l'acide libre en excès se combinant au sous-sel $2BiO^3$, AzO^5 formé, le nitrate BiO^3, AzO^5 réapparaît avec sa forme cristalline et son éclat argentin.

Ainsi le sel neutre traité par l'eau donne d'abord le sous-nitrate cristallisé BiO^3, AzO^5 qui, lavé à l'eau froide ou chaude se transforme en une poudre blanche qui est un mélange des sels basiques $2BiO^3$, AzO^5 et BiO^3, AzO^5. Après un lavage longtemps prolongé, on obtient un produit fixe $2BiO^3$, AzO^5.

Ce qui vient d'être dit au sujet du nitrate de bismuth s'applique au *chlorure d'antimoine* Sb^2Cl^3; il est décomposé par

l'eau en un précipité blanc d'oxychlorure Sb^2O^2Cl, et en acide chlorhydrique libre, jusqu'à ce que la liqueur en contienne par litre 159 grammes environ, puis il se dissout sans se décomposer. Toute liqueur qui contient une quantité d'acide inférieure à cette limite décompose le protochlorure en oxychlorure et acide libre. Toute liqueur qui en renferme davantage reproduit au contraire du protochlorure.

L'oxychlorure d'antimoine, comme le sous-nitrate de bismuth, est décomposé à son tour, surtout à la température de 100°. P.

REVUE MÉDICALE.

Note sur l'action physiologique de l'apomorphine; par M. David.

M. Matthiessen a obtenu l'apomorphine, $C^{17}H^{17}AzO^2$, en chauffant dans des tubes scellés de la morphine avec un excès d'acide chlorhydrique et en neutralisant la liqueur acide par le bicarbonate de soude. Il se forme un précipité que l'on traite par l'éther; l'apomorphine se dissout, tandis que la morphine reste dans le résidu. La nouvelle base ne diffère de la morphine que par H^2O.

On obtient le chlorhydrate d'apomorphine en saturant la liqueur éthérée par l'acide chlorhydrique. Ce sel se colore en vert au contact de l'air, par suite d'une oxydation.

Nous rendrons compte dans ce Receuil des nombreuses expériences faites sur les propriétés thérapeutiques et physiologiques de l'apomorphine. Nous publions aujourd'hui la note suivante de M. David.

Nous avons fait, dit-il, dans le laboratoire de physiologie de l'Université de Genève, et sous la direction de M. le Dr Prevost, une longue série d'expériences sur les effets physiologiques du chlorhydrate d'apomorphine. Nous résumons ici les résultats que nous avons obtenus, et nous les rangeons sous deux titres : 1° influence de divers agents sur l'action de l'apomorphine; 2° action excitatrice de l'apomorphine.

Nous nous sommes servis, dans le cours de ce travail, du chlorhydrate d'apomorphine livré par Duvernoy, de Stuttgard,

que nous administrions en injections sous-cutanées. Quoique notre solution, dans l'eau, changeât de couleur, elle ne s'est pas altérée et a conservé ses propriétés pendant plusieurs semaines. Ce produit a donné lieu au vomissement, aux doses suivantes :

Chez le chien, depuis la dose de 1/2 à 2 milligrammes, les vomissements se produisent de quatre à six minutes après l'injection ; ils sont précédés d'une période nauséeuse très-courte. L'animal ne présente aucune espèce d'agitation.

Chez le chat, la dose vomitive est beaucoup plus élevée et paraît différer d'un animal à l'autre. C'est ainsi que nous n'avons pu obtenir de vomissement chez un chat auquel nous avions injecté 35 milligrammes de notre préparation, tandis qu'un autre a vomi après une injection de 2 milligrammes.

Chez le pigeon, la dose vomitive est au minimum de 4 milligrammes.

Nous signalerons plus loin l'excitation particulière qui se manifeste chez ces deux derniers animaux.

Nous pouvons ajouter que, chez l'homme, nous avons obtenu, dans le service de M. le Dr Revilliod, à quatre ou cinq reprises, des vomissements avec une dose de 3 à 4 milligrammes. Ces vomissements se sont produits dans les six minutes qui suivaient l'injection. Ils n'étaient précédés que d'un peu de malaise et de vertige, immédiatement avant le vomissement. Le vomissement lui-même arrive brusquement et se renouvelle trois à quatre fois. Après les vomissements, le malade est très-rapidement rétabli.

1° *Influence de divers agents sur l'action du chlorhydrate d'apomorphine.* — Le chloroforme, donné à dose résolutive, retarde l'action de l'apomorphine chez le chien, jusqu'à la période de réveil. Les vomissements sont produits alors par les mêmes doses que chez l'animal normal.

Le chlorhydrate d'apomorphine, administré pendant la période de réveil, agit aux mêmes doses et dans le même temps que sur l'animal non chloroformé.

Le chloral, injecté dans les veines, suspend absolument l'action de l'apomorphine.

La morphine, déjà à la dose de 3 centigrammes, chez des

chiens de taille moyenne, empêche l'action de l'apomorphine de se produire. L'usage de l'apomorphine serait donc inutile dans le cas d'empoisonnement aigu par la morphine.

Nous avons obtenu des vomissements avec la dose de 4 milligrammes chez un homme qui, habitué à la morphine, en prenait quotidiennement environ 16 centigrammes en injections sous-cutanées.

Chez le pigeon et le cochon d'Inde, le morphinisme produit par la dose de 2 centigrammes n'entrave pas l'action physiologique de l'apomorphine, dont nous parlerons plus loin.

La section des nerfs vagues, pratiquée chez le chien avec ou sans le secours du chloroforme, ne modifie en rien l'action de l'apomorphine. Ce résultat confirme celui de M. Chouppe, contradictoirement à celui de M. Q. Quehl. Nous avons cherché, sans pouvoir la trouver, la cause de l'erreur de M. Quehl.

Plongé dans une atmosphère surchargée d'oxygène, le chien ne vomit, sous l'influence des mêmes doses et dans le même temps, que lorsqu'il est placé dans l'air atmosphérique.

L'asphyxie à peu près complète, prolongée pendant plus d'un quart d'heure, n'a aussi aucune influence sur l'action du chlorhydrate d'apomorphine.

2° *Action excitatrice de l'apomorphine.* — Le chrlorhydrate d'apomorphine produit chez certains animaux, tels que le chat, le pigeon, le lapin, le rat et le cochon d'Inde, une excitation particulière que nous croyons pouvoir attribuer à une action spécifique de l'apomorphine sur les centres nerveux de ces animaux.

Les chats, après l'injection de 2 à 35 milligrammes d'apomorphine, présentent presque immédiatement tous les signes de la frayeur. Quelques minutes plus tard, ils se réfugient dans un coin obscur de la chambre, font alternativement quelques pas en avant et quelques pas en arrière, et flairent le sol en avant et sur le côté. Ce phénomène est accompagné d'une salivation assez abondante. Cette agitation avait été attribuée par par M. Siébert à un état nauséeux, précédant le vomissement. M. Harnack rejette cette interprétation, et nous nous rangeons à son opinion. Il résulte de nos expériences, en effet, que l'agitation se présente aussi lorsque la dose d'apomorphine n'est

pas suffisante pour donner lieu au vomissement. De plus, elle n'est pas toujours, comme M. Siébert paraît le croire, interrompue par l'arrivée de la période vomitive. Une fois même, nous l'avons vue ne se présenter qu'après le vomissement.

D'autres vomitifs (tartre stibié et ipéca) donnent lieu à des vomissements précédés de nausées manifestes, sans qu'il se présente aucun symptôme semblable à ceux que produit l'apomorphine. Cette agitation est bien plutôt analogue à celle que nous allons retrouver chez le lapin, le rat et le cochon d'Inde.

Les lapins, quelques minutes après l'injection sous-cutanée de 6 à 8 milligrammes d'apomorphine, se précipitent d'un coin à l'autre de leur cage, se heurtant contre ses parois, frappan à tout moment des pieds de derrière en poussant de petits cris. Ils s'effrayent au moindre mouvement fait autour d'eux. Pendant ce temps, la respiration est rapide et bruyante.

Le pigeon, immédiatement après l'injection de 1/2 à 4 milligrammes d'apomorphine, s'agite, sautille, crie, picote avec fureur indifféremment les dalles du sol ou les graines qu'on lui offre, becquette ses plumes comme s'il était atteint de vives démangeaisons. Il pique aussi de son bec les autres pigeons placés à côté de lui, et dont les allures sont très-différentes. Cet état peut durer plus d'une heure et demie, et n'est pas modifié par les régurgitations qui surviennent lorsque la dose est suffisante pour produire le vomissement (4 milligrammes). Chez deux pigeons auxquels nous avions enlevé le cerveau, l'agitation ne s'est plus reproduite.

D'autres vomitifs (tartre stibié et ipéca) n'ont rien produit qui eût quelque analogie avec l'état que nous venons de décrire.

La morphine à la dose de 1 centigramme a simplement assoupi les pigeons qui y avaient été soumis, sans donner lieu à la moindre agitation.

Le rat, à la dose de 2 à 4 milligrammes, entre dans une agitation continuelle. Il est dans un état analogue à l'ivresse, se dresse sur ses pattes, se laisse tomber en arrière, fait des efforts incessants pour s'échapper, ce que ne fait pas un rat qui n'est pas sous l'influence de l'apomorphine. Cette agitation cesse au bout d'une heure ou deux, mais l'animal reste encore étourdi pendant un temps assez long.

Le cochon d'Inde, trois ou quatre minutes après l'injection de 1/2 à 12 milligrammes d'apomorphine, devient très-craintif. Peu après, il se met à ronger presque sans interruption tout ce qui se présente devant lui, les dalles du sol, les pieds des tables, etc. Ce symptôme est quelquefois accompagné d'une salivation assez abondante. L'agitation peut durer deux heures et plus, et présente une grande analogie avec celle dont nous avons parlé plus haut.

Note sur les propriétés vermifuges de l'essence d'eucalyptus; par M. VIDAU, pharmacien-major (1).

Un zouave du 3e régiment nommé Rousseau, attaché à la bibliothèque de la réunion des officiers de Djidjelly, était depuis longtemps tourmenté par la présence d'un grand nombre d'oxyures vermiculaires dont il avait tenté vainement de se débarrasser.

Tous les vermifuges que le formulaire des hôpitaux militaires met à la disposition des médecins : calomel, kousso, mousse de Corse, écorce de racine de grenadier, absinthe, alcoolé d'aloès, camphre, etc., avaient été employés sans succès soit à l'intérieur, soit sous forme de lavements. Les suppositoires d'onguent napolitain, les lavements d'eau pure avaient également échoué.

J'avais reçu de l'un de mes collègues, M. Letellier, qui m'avait précédé en qualité de pharmacien en chef de l'hôpital de Djidjelly, toute une série de préparations à base d'eucalyptus globulus. Après avoir consulté M. le Dr Dubois, médecin en chef de l'hôpital, je remis au zouave Rousseau environ 60 grammes d'huile essentielle d'eucalyptus, en lui recommandant de prendre tous les soirs un quart de lavement additionné de 50 à 60 gouttes de cette essence. En moins de huit jours les démangeaisons nocturnes insupportables causées par les helminthes avaient cessé, à peine pouvait-on constater la présence de quelques-uns de ces parasites, et une nouvelle dose d'essence suffit pour amener leur disparition complète.

---

(1) Note présentée à la Société de pharmacie.

Je crois utile de faire part à la Société de pharmacie de cette observation, car je ne sache pas que jusqu'à ce jour on ait reconnu à l'essence d'eucalyptus des propriétés vermifuges.

Note sur un faux opopanax; par M. J. H. Marais (1).

La gomme-résine opopanax, presque inusitée en pharmacie depuis longtemps, est, au contraire, très-employée aujourd'hui à Paris, dans l'art du parfumeur. En peu de temps les provisions du commerce ont été épuisées, et il n'est pas si petite quantité qui n'ait été acquise à un prix très-élevé dans les anciennes pharmacies où cette substance figurait parmi les curiosités. Aujourd'hui la vogue continue et la matière première manque; de là l'idée qu'ont eue certains industriels de fabriquer un opopanax de toutes pièces, ou de le remplacer par certaines gommes-résines aromatiques, rougeâtres et brisées en petits fragments irréguliers. C'est un spécimen de ce dernier genre, composé de myrrhe en sorte peu odorante et représentant une centaine de kilogrammes, qui m'a été envoyé d'un grand centre de commerce étranger. C'est donc contre cette tromperie que je désire prémunir mes confrères; car si pour l'homme spécial et familier avec la matière médicale, la fraude saute aux yeux, il n'en est pas de même d'un grand nombre de pharmaciens qui n'ont souvent accordé qu'une faible attention à la substance qui nous occupe.

La description du véritable opopanax se trouvant dans tous les auteurs, je ne parlerai que du faux et de la manière certaine de le reconnaître.

1° Par l'incinération le véritable opopanax brûle avec flamme non fuligineuse et répand une odeur de racine d'ache extrêmement prononcée.

Le faux donne l'odeur caractéristique de la gomme-résine ou des résines qui en font la composition.

2° Si l'on a simplement affaire à des fragments de myrrhe en sorte peu odorante, on se rappellera que, sous l'influence

(1) Note présentée à la Société de pharmacie.

des vapeurs d'acide nitrique, la myrrhe prend une belle couleur rose, tandis que l'opopanax, placé dans les mêmes conditions, ne change pas de couleur.

SÉANCE DE LA SOCIÉTÉ DE PHARMACIE DE PARIS DU 4 NOVEMBRE 1874.

Présidence de M. Regnauld.

La séance est ouverte à deux heures.

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et adopté.

La correspondance manuscrite comprend :

Une note de M. Stan. Martin accompagnant un échantillon de soufre natif de l'empire ottoman, ainsi que des fruits de Faham de l'île Maurice.

Notre confrère présente également, de la part de M. Dorvault, un échantillon de Jaborandi du Brésil qui diffère de celui qui a été apporté par le docteur Goutinho, et dont les radicelles ont une saveur piquante analogue à celle de la racine de pyrèthre.

M. Buignet donne lecture d'une lettre qu'il a reçue trop tard pour la communiquer à la Société dans sa dernière séance. Cette lettre, signée de M. Genevoix, annonce qu'une souscription est ouverte par les pharmaciens de Stockholm pour élever un monument à la mémoire de Scheele. M. le président prie MM. Vuaflart et Schaeuffele de vouloir bien s'entendre avec le trésorier pour arrêter en commun les propositions qu'ils croiront devoir faire à la Société.

M. Husson, de Toul, envoie une note relative à l'altération de l'iodure de potassium sous l'influence des rayons solaires. Il propose l'addition au papier amidonné d'une petite quantité d'albumine qui absorbe l'iode dans le cas de la décomposition par les rayons solaires et permet de distinguer aussi l'action propre à l'ozone. Il adresse à la Société des échantillons à l'appui de ses expériences.

M. Buignet présente quelques observations sur ce travail, et ajoute que l'altération de l'iodure de potassium, signalée par M. Husson, pourrait bien provenir, d'après l'opinion de per-

sonnes très-compétentes, d'une petite quantité d'iodure de sodium qu'il renferme toujours. Des expériences seront faites pour vérifier cette hypothèse.

La correspondance imprimée comprend :

Un rapport sur les progrès de la thérapeutique, par M. Ansel Griffith, candidat au titre de correspondant étranger; le Journal de pharmacie et de chimie; deux numéros de la Gazette medicale de Bordeaux; le Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux; huit numéros du Journal de pharmacie qui se publie à Vienne (Autriche); un numéro du Journal de la Société de pharmacie de Bruxelles; un numéro du Journal de pharmacie d'Anvers; trois numéros du *Pharmaceutical Journal;* un numéro du Journal de pharmacie de Barcelone; un numéro du Journal de pharmacie d'Alsace-Lorraine un numéro du Journal de pharmacie de Philadelphie.

M. Planchon offre à la Société, de la part de MM. Hanbury et Fluckiger, un beau volume ayant pour titre : *Histoire des principales drogues.*

M. Poggiale présente de la part de M. Vidau, une note sur les propriétés vermifuges de l'essence d'eucalyptus employée en lavement à la dose de 50 à 60 gouttes. (Voir page 454.)

M. Mayet donne lecture d'un travail de son fils intitulé : *Étude pratique sur la fermentation du suc de groseilles et sur la préparation de ce suc* (1).

M. Stan. Martin rappelle qu'un pharmacien a recommandé l'emploi de grosseilles cueillies avant leur entière maturité pour obtenir un suc facile à clarifier et de bonne conservation.

M. Regnauld dit que l'opération réussit ou manque suivant le degré de maturité des fruits. Il faut se garder de les prendre trop mûrs, surtout lorsqu'on opère sur de grandes quantités. Le travail de M. Mayet ne porte que sur un cas particulier et non sur tous les cas utiles à connaître pour les pharmaciens. Ce travail, pour être complet, demanderait des expériences comparatives.

M. Blondeau appuie l'observation de M. Regnauld relativement à la maturité des fruits. Il ajoute que les résultats trouvés par M. Mayet pour le suc de cette année sont d'accord avec les

(1) Nous publierons prochainement ce travail.

indications fournies par le procédé trop oublié de Pagès et Lecomte, procédé qui permet d'évaluer approximativement la quantité de suc à l'aide de l'aréomètre.

M. Grassi aurait voulu trouver dans le travail de M. Mayet fils des résultats pratiques permettant à l'auteur d'indiquer comment on doit conduire l'opération. On ne peut admettre que la décomposition de 6 à 8 grammes de sucre soit suffisante pour tous les cas.

M. Mayet fait remarquer que le travail de son fils indique les circonstances dont il faut tenir compte dans la préparation du suc de grosseilles. Il trouve que la quantité de sucre détruite peut servir de guide pour arrêter la fermentation.

M. Vuaflart rappelle un travail qu'il a présenté, il y longtemps déjà, sur la préparation du suc de grosseilles; suivant lui, la maturité des fruits ne doit pas être trop avancée.

M. Hoffmann dit qu'il ne faut laisser le suc à la cave que pendant douze heures. Au bout de ce temps la pectine est coagulée et l'on peut filtrer le liquide qui passe clair et vite.

M. Marais présente à la Société un faux opopanax entièrement composé de myrrhe. (Voir page 455.)

M. Méhu présente un échantillon de résine de pin enveloppée dans un morceau d'écorce de pin qu'il a rapporté de Russie.

M. Bourgoin fait connaître à la Soeiété un nouvel acide organique, *l'acide dioxymaléique* (1).

M. Guichard décrit une nouvelle modification de son compte-gouttes. Le disque plat de la petite tige inférieure est modifié pour permettre l'écoulement des liquides d'une certaine consistance. Il le dispose perpendiculairement à la section du gros tube.

M. Guichard entretient encore la Socicté de ses recherches sur la cérésine.

La paraffine a une texture cristalline, tandis que la cérésine et la cire minérale sont opaques et non cristallines. La paraffine est soluble dans l'éther qui ne dissout qu'incomplétement la cérésine et la cire minérale. Le résidu possède le même aspect

---

(1) Nous publierons prochainement ce travail.

que la substance première et fond à 80, 85, 96°, suivant le degré de purification. On peut retirer de la cire minérale 23 p. 100 d'un carbure fondant à 85° que l'on pourrait utiliser. La partie soluble est de la paraffine.

La paraffine examinée fond à 53°, la cérésine à 63° et la cire minérale à 68°.

La potasse n'attaque ni la cire minérale ni la paraffine et n'attaque qu'une partie (3 p. 100) de la cérésine.

Ces différents produits ne présentent pas d'avantages sur la cire animale pour la préparation du cérat. L'absorption de l'eau est difficile pour ne pas dire impossible, mais la pommade camphrée, les emplâtres vésicatoires, les pommades en général acquièrent avec la cire minérale une grande dureté, qui est précieuse dans la saison d'été.

A propos d'une note de M. Bretet sur un faux sang-dragon, M. Guichard a examiné quelques échantillons de ce produit qui ne possèdent pas les propriétés de celui de M. Bretet. Il a trouvé que le sang-dragon en baguettes, et non celui en boules ou en plaques, produit lorsqu'on l'incinère, des vapeurs rouges analogues à celles que l'on obtient en chauffant le quinquina. C'est là un caractère nouveau et qui pourra avoir son utilité.

A l'appui des observations de M. Guichard sur la cire minérale, M. Limousin dit qu'il a vu à l'Exposition de Vienne des ozokérites purifiées dont les températures de fusion étaient très-variables suivant le degré de purification de la substance.

La Société se forme en comité secret pour entendre la lecture du rapport de M. Fr. Wurtz sur le prix des thèses. Au nom de la commission, M. Wurtz propose d'accorder le prix à M. Octave Gondart, auteur de la thèse intitulée : *Étude sur les acides oxyphénylsulfureux et les oxyphénylsulfites.* M. le rapporteur propose en outre d'accorder : une première mention à M. Léon Aubert pour sa thèse intitulée : *Étude sur l'organisation de la fleur dans le genre salix, sur les saules et la salicine*, et une seconde mention à M. Claude Verne *sur le Boldo.*

La Société adopte ces conclusions.

La séance est levée à cinq heures.

Traité de pharmacie théorique et pratique de E. Soubeiran.

Huitième édition entièrement refondue
par M. J. Regnauld,
professeur à la Faculté de médecine de Paris,
directeur de la Pharmacie centrale des hôpitaux,
membre de l'Académie de médecine (1), etc.

Le *Traité de pharmacie théorique et pratique de Soubeiran* est, parmi les nombreux ouvrages qui ont été publiés sur la pharmacie, celui qui, à juste titre, a eu le succès le plus grand et le plus mérité. Depuis l'époque à laquelle a paru cet ouvrage pour la première fois, sept éditions se sont succédé à de courts intervalles, et toutes ont eu le rare privilége d'être à la fois le guide classique de l'étudiant en pharmacie et le compendium indispensable du pharmacien. Soubeiran avait, il faut le dire, apporté tout le soin possible dans le plan méthodique et dans l'exposition détaillée de son œuvre, et il s'était surtout attaché à la maintenir toujours au niveau de la science.

Le traité de pharmacie de Soubeiran n'est pas seulement un compendium d'officine; aussi, répétons-le encore avec M. Wurtz, « c'est un ouvrage d'éducation professionnelle, sévère « et scientifique dans la méthode, simple et correct dans la « forme, complet et lumineux dans les détails. Traduit dans « toutes les langues de l'Europe, il est devenu le livre classique « de la pharmacie moderne. » Soubeiran, avec sa longue expérience, ses connaissances étendues et variées, son esprit droit et logique, son style exact et correct, est le premier, en effet, qui ait su donner un caractère de simplicité et de méthode à un ouvrage didactique de pharmacie. Dans tout son livre, on retrouve ce remarquable talent d'exposition qui, dans ses leçons orales, captivait et charmait ses auditeurs.

Après la mort de cet illustre maître, personne ne pouvait mieux que M. J. Regnauld mettre ce traité de pharmacie en harmonie avec les exigences de la science actuelle. Élève de

(1) Chez M. Masson, rue de l'École-de-Médecine, 17.

Soubeiran et uni à lui par les liens de l'affection et de la famille, ses connaissances spéciales acquises dans l'important établissement qu'il dirige, sa haute position scientifique comme professeur de pharmacologie à la Faculté de médecine et comme professeur délégué aux examens de l'École de pharmacie, donnaient, en effet, à notre éminent collègue toute qualité pour mener à bonne fin une pareille entreprise, et nous pouvons dire qu'après s'y être courageusement dévoué, il a pleinement réussi puisque la septième édition, qu'il avait déjà revue et dans laquelle il avait introduit avec autant de délicatesse que de sagacité les corrections et les additions que le progrès des sciences avait rendues nécessaires, a été épuisée en moins de trois années.

M. J. Regnauld a conservé à la huitième édition du traité de pharmacie de Soubeiran le caractère général des éditions précédentes. La première partie de l'ouvrage est consacrée aux opérations préliminaires et à quelques opérations générales applicables à plusieurs groupes de préparations, et la seconde aux formes pharmaceutiques. Dans la troisième se trouve la préparation des médicaments fournis par les matières végétales et animales. Cette partie de l'ouvrage, qui est considérable, est partagée en plusieurs sections. Chacune d'elles comprend des substances médicamenteuses qui tirent leurs caractères généraux, tantôt de l'existence d'un principe immédiat identique, tantôt de la présence de matières définies appartenant à un même groupe chimique. Cette division s'appuie sur des données scientifiques qui permettent des rapprochements très-utiles au point de vue de l'art de préparer les médicaments. Il ne faut pas y chercher une classification méthodique inapplicable dans l'espèce, mais un moyen simple de passer une revue exacte des nombreux médicaments offerts par le règne organique et d'établir des comparaisons instructives entre les substances analogues.

Dans cette troisième partie comme dans les deux premières, toutes les opérations sont décrites avec une précision et un soin que nous ne saurions trop louer. Tous les articles ont reçu de la part de M. J. Regnauld les modifications que des progrès accomplis rendaient nécessaires. L'article sur le lait a été aug-

menté de toutes les découvertes récentes qui permettent au pharmacien d'arriver facilement à reconnaître la pureté de ce liquide si important.

Le quatrième livre comprend la partie chimique qui est naturellement divisée en deux sections distinctes, l'une que l'on pourrait nommer le formulaire de la chimie pharmaceutique; l'autre, non moins importante, mais plus théorique, est relative à la composition des matières dont la préparation est le principal objet; elle interprète le rôle des agents mis en présence et explique les réactions.

Cette partie de l'ouvrage a été aussi l'objet de tous les soins de M. J. Regnauld. Rappelons que tous les modes opératoires indiqués par MM. Soubeiran et Regnauld ont le grand mérite de conduire toujours au but que l'on se propose d'atteindre. Ce n'est pas à dire que ces procédés doivent avant tout être les meilleurs, les plus simples et les plus économiques, car une combinaison chimique identique peut être engendrée par des méthodes diverses ; mais les pharmaciens jaloux de préparer dans leurs laboratoires les produits chimiques dont ils ont besoin pour leur officine, peuvent être certains d'arriver au résultat qu'ils désirent.

La préparation des produits chimiques est aujourd'hui, il est vrai, en grande partie sortie du domaine de la pharmacie, et elle est bien plutôt du ressort de l'industrie ; mais alors le pharmacien a un rôle important à remplir et qu'il ne doit pas négliger, car il possède pour apprécier la pureté et la bonne qualité des produits un critérium infaillible dans l'examen des caractères physiques et chimiques de ceux que le commerce lui fournit avec des qualités et dans des conditions économiques que la fabrication en grand permet seule d'atteindre. Soubeiran avait déjà appelé l'attention sur ce sujet, mais M. Regnauld, et nous l'en félicitons, est entré plus hardiment dans cette voie, si largement tracée par M. le professeur Chevallier. Sous le titre d'essai qu'il développera sans doute dans une nouvelle édition, M. J. Regnauld, en effet, fait connaître les principales matières étrangères que l'on peut rencontrer dans les produits chimiques du commerce et les moyens de les séparer.

Mais ce qui est vrai pour les substances chimiques propre-

ment dites ne l'est pas pour les médicaments d'ordre purement pharmaceutique. La préparation en grand de ces derniers ne peut guère donner lieu à de sérieuses économies, et en présence de vérifications ou d'essais presque toujours inabordables, n'y a-t-il pas danger pour le malade d'abord et par suite pour la grave responsabilité de celui qui accepte d'une main étrangère des médicaments qu'il a mission de préparer lui-même? Ce que l'on peut donc faire pour les préparations du domaine chimique, lesquelles portent avec elles des caractères fixes, invariables, devient blâmable pour les médicaments pharmaceutiques proprement dits. C'est un point sur lequel MM. Soubeiran et Regnauld n'ont jamais admis, et avec juste raison, de controverses.

A la suite de la partie chimique, M. J. Regnauld a placé, comme annexe, la préparation des eaux minérales artificielles. On sait que Soubeiran avait mis toute son attention dans l'étude de cette question si délicate et qui a perdu beaucoup de son importance depuis que le prix des eaux naturelles a considérablement diminué. Ce chapitre a été remanié par M. Regnauld, et il l'a terminé par des tableaux nombreux et très-précieux dus à M. Gautier, agrégé de la Faculté de médecine, et qui résument la composition des principales eaux minérales de la France et de l'étranger avec les noms des auteurs des analyses.

Après avoir indiqué la manière de préparer les principaux types d'eaux minérales artificielles, eau alcaline, eau sulfureuse, eau ferrugineuse, etc., M. J. Regnauld s'est attaché à faire connaître la préparation en grand de l'eau gazeuse si employée aujourd'hui et qui est pour beaucoup de pharmaciens, surtout en province, l'objet d'un commerce important. Les appareils les plus récents et les plus employés dans cette industrie y sont décrits avec le plus grand soin.

En résumé, le traité de pharmacie de Soubeiran est essentiellement pratique et tire sa principale valeur d'une longue expérience des travaux du laboratoire et du soin qui a été mis de ne rapporter aucun procédé sans qu'il ait été préalablement soumis à des expériences comparatives avec les méthodes opératoires antérieurement connues. Les détails que nous avons

donnés justifient cet éloge sur lequel nous insistons; si la théorie des faits pharmaceutiques y est magistralement formulée de la façon la plus dogmatique, les moindres nuances de la pratique n'en sont pas moins exposées de la manière la plus scrupuleuse et de telle façon que le pharmacien y puisse trouver dans son travail de chaque jour la direction et les conseils dont il a besoin. De telles qualités expliquent suffisamment l'accueil si favorable qui a été fait à la 7ᵉ édition par les élèves et par les pharmaciens, et qui est pour M. J. Regnauld la juste et précieuse récompense de ses efforts en même temps qu'un puissant encouragement à ne rien négliger pour tenir la 8ᵉ édition au courant des acquisitions les plus récentes des sciences pharmacologiques. Le texte a été revu avec soin dans toutes ses parties. Aucun fait important et utile n'a été omis. Certaines formules ont été simplifiées et certains procédés de préparation perfectionnés. Il a été tenu compte de l'introduction dans la pratique médicale des médicaments nouveaux tels que la digitaline pure, le chloroforme, le chloral, le métachloral ou chloral insoluble, l'acide phénique, le thapsia, etc. L'histoire des alcaloïdes végétaux, qui se trouvait partagée entre les dernières pages du premier volume et les premières du second, a été reportée, avec raison, tout entière au commencement du deuxième volume spécialement consacré à la partie chimique de la pharmacie. En un mot, l'ensemble et les détails ont été revus et modifiés par M. J. Regnauld avec ce soin éclairé d'un auteur jaloux de rester digne de la faveur publique et de donner à l'œuvre de Soubeiran un degré de perfection qui la justifie pleinement.

N'oublions pas de dire aussi que cette nouvelle édition, éditée avec luxe par M. Masson, renferme des figures plus nombreuses dessinées et gravées avec soin qui ajoutent à la clarté des démonstrations et des descriptions, et qu'une table alphabétique nouvelle et très-complète permet de consulter aisément cet ouvrage que nous regardons comme une véritable encyclopédie des connaissances pharmacologiques.

Nous ne doutons donc pas que cette nouvelle édition du traité de pharmacie de Soubeiran n'ait un succès aussi remarquable que la septième. T. Gobley.

VARIÉTÉS.

Érection d'un monument à la mémoire de Scheele. — Nous avons annoncé dans le cahier de novembre que la Société des pharmaciens de Stockholm avait ouvert une souscription pour élever un monument à la mémoire de Scheele. M. Génevoix nous a adressé, au sujet de cette souscription, une note dans laquelle il fait un appel pressant aux pharmaciens et aux savants français. Scheele, dit-il, n'est pas seulement une illustration suédoise, il est une gloire universelle.

Nous nous empressons de reproduire le passage suivant de la circulaire des pharmaciens de Stockholm :

« Plus d'un siècle s'est écoulé depuis que Scheele publia pour la première fois, en 1771, dans les mémoires de l'Académie des sciences de Stockholm, son essai sur la chimie, et nous touchons au centième anniversaire de sa mort, qui eut lieu le 24 mai 1786. Il ne fut donc pas accordé à ce savant de consacrer au progrès de la science plus d'une quinzaine d'années, mais, en revanche, il a contribué presque annuellement à frayer la voie aux découvertes dans le domaine de la chimie par des publications qui ont exercé une telle influence sur l'industrie, la métallurgie et l'agriculture, qu'elles ont été des agents plus actifs pour le développement intellectuel de ce siècle que les négociations diplomatiques et les batailles, et ont assuré au modeste pharmacien de Kœping une des places les plus remarquables parmi les savants de tous les temps et de tous les pays.

« Nous n'avons besoin que de vous rappeler la découverte de l'oxygène, de l'azote, du fluor, du chlore, de la baryte, du manganèse, du tungstène, du molybdène, de l'acide cyanhydrique, de l'acide sulfhydrique, de l'acide oxalique, de l'acide tartrique, de l'acide citrique, de l'acide malique, de l'acide gallique, de l'acide lactique, de l'acide mucique, de la glycérine, de la composition de l'air atmosphérique, de l'apparition générale du phosphore dans la nature, etc.

« Or, comme malgré tous ces titres scientifiques, Scheele n'a pas encore de monument public, nous croyons répondre aux vœux exprimés par un grand nombre de personnes en invitant le public suédois et notamment la Société des pharmaciens sur laquelle il a répandu un éclat qu'on ne retrouverait dans aucun autre pays ni dans aucune autre profession, ainsi que les savants, les médecins et les maîtres de forges, à ouvrir une souscription, ayant pour objet d'élever à Scheele, dans la ville où il a passé la plus grande partie de sa vie à chercher et à résoudre de grands problèmes scientifiques, un monument qui doit être un témoignage de la reconnaissance de la patrie pour le mérite et le génie, même lorsqu'ils se sont produits dans les conditions de l'existence la plus modeste et la plus cachée. »

Les souscriptions peuvent être adressées à M. Genevoix, 14, rue des Beaux-Arts. Elles seront transmises à M. Braconier, président de la Société des pharmaciens de Stockholm.

Concours de suppléants pour les chaires de chimie et de pharmacie dans les écoles préparatoires de médecine et de pharmacie :

1° Composition écrite sur une question de chimie;

2° Leçon orale de trois quarts d'heure de durée sur une question de chimie organique, après trois heures de préparation;

3° Déterminer la nature des éléments chimiques d'un mélange donné;

4° Reconnaissance de produits chimiques et pharmaceutiques;

5° Appréciation des titres et travaux scientifiques, d'après un rapport écrit par un membre du jury.

M. le ministre de l'instruction publique a décidé qu'il y avait lieu de pourvoir, d'une manière définitive, à la chaire de chimie, vacante à la Faculté des sciences de Paris.

Le banquet annuel des internes en pharmacie des hôpitaux de Paris aura lieu le mardi 15 décembre prochain, chez Véfour-Tavernier, à six heures du soir.

Sont maintenus dans leurs fonctions de suppléants :

M. Roustan, suppléant de chimie et de pharmacie à l'École préparatoire de médecine et de pharmacie de Marseille. — MM. Bertin, suppléant de chimie, et Herbin, suppléant de pharmacie à Nantes. — M. Duprey, suppléant de chimie et de pharmacie à Rouen, et M. Barret, suppléant de chimie et de pharmacie à Tours.

Sont nommés élèves du service de santé militaire, section de pharmacie, les candidats dont les noms suivent :

Elèves de 3e année, admis à l'école du Val-de-Grâce. — MM. Ducruzel, Stroebel et Durand.

Elèves de 2e année. — MM. Vandeville et Rémusat.

Elèves de 1re année. — MM. Leroty, Mérel, Malric, Croizet, Colin, Masse et Bonnamy.

M. Personne et notre collaborateur M. Méhu sont nommés inspecteurs des établissements classés de la Seine sur la proposition du Conseil d'hygiène publique et de salubrité.

REVUE DES TRAVAUX DE PHARMACIE
PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

Sur la koussine cristallisée; par MM. FLÜCKIGER et BURI (1). — Après un exposé historique de la question, MM. Flückiger et Buri décrivent la koussine (*kosin*) cristallisée obtenue par M. E. Merck, de Darmstadt. Ce corps se présente en aiguilles de plusieurs millimètres de longueur ou en prismes courts et volumineux, apparemment déterminables, mais dont les faces sont trop striées. D'après le professeur Groth, ces cristaux appartiennent au système du prisme droit. Si l'on sature de koussine l'acide sulfurique concentré, à une température qui ne dépasse pas 15° C., on obtient par refroidissement des rhombes, ou des cristaux groupés en étoiles et plus fréquem-

(1) *Archiv. der Pharm.*, sept. 1874, p. 193.

ment encore associés deux à deux. Leur densité est remarquable : ces cristaux s'enfoncent à la température de 14° dans l'acide sulfurique concentré (D=1,842). Leur coloration est celle des aiguilles de soufre; les grands prismes ont une coloration un peu plus foncée; la koussine finement pulvérisée est blanche. Elle ne possède ni odeur ni saveur; elle est sans action sur le papier de tournesol. Un long séjour dans un milieu à une température de 100° C. ne lui fait rien perdre de son poids, pas plus que sa fusion ou sa conservation sur l'acide sulfurique. Chauffée dans un tube de verre mince, on la voit se ramollir vers 140° C. et fondre sans se décomposer à 142°; fondue, elle est transparente, même après le refroidissement. Si l'on fait tomber une gouttelette d'alcool sur cette koussine amorphe, il se produit tout aussitôt un grand nombre d'aigrettes cristallisées disposées en étoiles qui s'enchevêtrent les unes dans les autres; cette cristallisation, vue au microscope, est extrêmement remarquable; elle n'exige qu'une parcelle de matière et peut être répétée un grand nombre de fois.

La koussine chauffée à une température suffisante, même en très-petite quantité, exhale l'odeur de l'acide butyrique, en même temps qu'il se produit un goudron rouge brun, lequel, en solution très-étendue, devient brun par une addition de perchlorure de fer. La koussine ne se laisse pas sublimer, même dans un courant d'acide carbonique.

La koussine rend l'eau bouillante légèrement opalescente, sans entrer sensiblement en dissolution dans ce liquide. Elle se dissout, au contraire, dans une grande proportion dans l'éther, la benzine, le sulfure de carbone, le chloroforme, et dans une plus faible proportion dans l'acide acétique et l'alcool. 1,000 parties d'alcool (D=0,818), à la température de 12°, ne dissolvent que 2,3 parties de koussine; à la température de l'ébullition, la quantité de koussine dissoute est bien plus considérable. Un refroidissement lent de ces dissolutions donne de la koussine bien cristallisée, tandis que leur évaporation laisse de la koussine amorphe. La solution acétique faite à chaud dépose en refroidissant de la koussine cristallisée.

Dissoute dans vingt fois son poids de chloroforme, la koussine cristallisée n'a exercé aucune action sur la lumière polarisée

circulairement; le tube d'observation avait 25 millimètres de longueur; une colonne de 50 millimètres ne possédait déjà plus la transparence nécessaire à l'observation.

La solution de koussine dans deux fois son poids d'acide sulfurique concentré, à la température de 15° C., est jaune; l'acide azotique n'altère pas cette coloration du liquide. Abandonnée à elle-même, la solution sulfurique de la koussine prend peu à peu une couleur brune, puis écarlate, si l'on élève légèrement la température.

Les alcalis caustiques ou carbonatés dissolvent la koussine; la solution est jaune; avec le temps ou à l'aide d'une légère élévation de température, elle passe au rouge. En neutralisant la solution alcaline, on obtient un précipité amorphe, blanc ou jaune, suivant la température et le degré de concentration, que des lavages laissent absolument sans action sur le papier de tournesol.

Chauffée pendant de longues heures dans un tube de verre fermé aux deux bouts avec de l'acide sulfurique dilué, la koussine ne paraît subir aucune modification.

Fondue avec de la potasse caustique, et la masse redissoute dans l'eau, on perçoit par la sursaturation du liquide par l'acide sulfurique l'odeur des acides formique et butyrique, et l'on constate la présence de l'acide oxalique. L'acide sulfurique ne détermine d'ailleurs la formation d'aucun précipité.

La koussine brûlée dans un courant d'oxygène ne laisse que des traces de cendres. L'analyse élémentaire a donné les chiffres suivants :

	I.	II.	III.	IV.
C =	65,06	64,92	64,25	64,23
H =	6,73	6,81	6,61	6,52

qui correspondent à la formule $C^{64}H^{38}O^{20}$.

Sucrate de fer; par M. E. HOFFMANN (1). — La réduction du sel ferrique en sel ferreux, pendant la préparation du sucrate de fer, est aussi essentielle à éviter qu'elle est facile à produire. Le sirop de sucre de canne, additionné de perchlorure

(1) *Archiv. der Pharm.*, août 1874, p. 134.

de fer, transforme ce sel en protochlorure de fer; douze heures de contact, à la température ordinaire, suffisent pour que le cyanoferride de potassium donne un précipité bleu dans le mélange. Une température plus élevée active beaucoup la réduction (1).

La glycose exerce une réduction rapide sur les sels ferriques, surtout à chaud, et la liqueur prend une teinte foncée.

Une solution de sucre de canne, additionnée de soude caustique, ne réduit le perchlorure de fer ni à chaud ni à froid; mais la moindre trace de glycose détermine une réduction très-sensible.

L'ébullition détermine la formation d'un précipité dans une solution de sel ferrique et de sucre, rendue très-alcaline, mais elle ne précipite point la solution alcaline de glycose et de sel ferrique. Dans les deux cas, la liqueur prend une teinte brune et une odeur de caramel. On sait d'ailleurs avec quelle facilité le sirop de sucre de canne des pharmacies se transforme partiellement en glycose et en sucre interverti. Pour éviter autant que possible ces fâcheuses influences dans la préparation du sucrate de fer, l'auteur conseille de prendre :

10 parties d'une solution de perchlorure de fer (D = 1,48) contenant 15 p. 100 de fer métallique;
4 parties 1/2 de sucre en poudre dissous dans son poids d'eau;
12 parties de carbonate de soude cristallisé pur, dissous dans deux fois son poids d'eau;
5 parties de soude caustique, ou 6 parties de potasse caustique liquide (D = 1,33);
400 parties d'eau bouillante;
12 parties de sucre en poudre.

On opère le mélange de la solution de sucre et de perchlorure de fer dans une grande capsule de porcelaine, et l'on y verse immédiatement, en quatre ou cinq fois, la solution de carbonate de soude; il se dégage de l'acide carbonique et il se produit une bouillie molle. On ajoute aussitôt la solution d'alcali caustique qui détermine la rapide dissolution du précipité; la liqueur est ensuite versée dans l'eau bouillante. Il se forme un

(1) La liqueur de Bestuchef, ajoutée au sirop simple, est rapidement réduite à l'état de sel ferreux. L'éther favorise considérablement la réduction des persels de fer par le sucre. C. M.

précipité abondant, qu'on lave par décantation d'abord, puis à plusieurs reprises avec de l'eau chaude, sur un filtre si l'on opère sur une petite quantité, sur une toile si l'on agit sur une plus grande masse, et l'on essore le précipité sur du papier à filtrer.

A ce précipité encore humide, on ajoute les douze parties de sucre en poudre tenues en réserve, et l'on évapore le mélange au bain-marie, dans une capsule de porcelaine, jusqu'à ce qu'il ait pris la consistance du miel. On achève la dessiccation sur des assiettes. Cela fait, on broie le produit avec de la poudre de sucre en quantité suffisante pour compléter 50 parties de produit.

Au lieu d'une solution alcaline de sucre de canne, on peut se servir d'une solution alcaline de glycérine. Celle-ci n'exerce pas la moindre réduction des sels ferriques en présence du sucre de canne pur. Au contraire, la réduction du sel ferrique en sel ferreux est des plus faciles si l'on remplace le sucre de canne par la glycose.

Préparation de l'acide iodique et des iodates; par M. E. Reichardt (1). — Quand on ajoute peu à peu de l'iode à une solution de chlorure de chaux ou de chlorure de soude, l'iode se dissout, se transforme en iodate, et, tant qu'il existe de l'hypochlorite indécomposé, la liqueur se décolore complétement. Dès que tout l'iode est passé à l'état d'iodate, l'addition d'un acide à la solution ne détermine plus la séparation de l'iode. On peut remplacer l'iode libre par un iodure alcalin. Dans tous les cas, la liqueur dépose bientôt de l'iodate de chaux cristallisé en aiguilles prismatiques brillantes. L'évaporation de la liqueur fournit une nouvelle quantité d'iodate.

On sait qu'en saturant une solution de soude ou de potasse par de l'iode, on obtient un mélange d'iodure et d'iodate; l'addition du chlorure de chaux à la liqueur, jusqu'au moment où l'acide chlorhydrique, employé à petite dose, ne peut plus en précipiter d'iode libre, a pour effet de transformer l'iodure

(1) *Archiv. der Pharm.*, août 1874, p. 109.

en iodate; on recueille l'iodate de chaux précipité, et l'évaporation de la liqueur fournit le reste.

Pour isoler l'acide iodique de l'iodate de chaux, M. Reichardt dose la chaux d'un poids déterminé d'iodate humide, et il ajoute à la masse le poids d'acide sulfurique nécessaire à sa décomposition. Il se produit du sulfate de chaux cristallisé, et de l'acide iodique que l'on fait cristalliser. C. MÉHU.

REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE
PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

Sur la cyanamide; par M. J. VOLHARD (1). — Les relations de la cyanamide avec un certain nombre des substances constitutrices de l'organisme humain donnent de l'intérêt à la recherche d'un mode de préparation facile de cette matière; si, en effet, il était possible de se la procurer en certaine quantité, il serait permis d'aborder la synthèse de divers composés d'origine animale : l'acide urique et ses nombreux dérivés, par exemple, peuvent être considérés comme des combinaisons de la cyanamide.

Une des difficultés de cette préparation est due à la facilité avec laquelle la cyanamide se polymérise et donne de la dicyanamide. Ainsi M. Hoffmann (2) a montré que lorsqu'on enlève à l'urée sulfurée son soufre au moyen des oxydes métalliques, on n'obtient que de la dicyanamide. Récemment M. Baumann a constaté cependant (3) que l'action de l'oxyde de mercure sur l'urée sulfurée produit de la cyanamide, ou tout au moins que la solution alcoolique d'urée sulfurée débarrassée de soufre par l'oxyde de mercure fournit une liqueur donnant avec les sels d'argent et de cuivre les réactions de la cyanamide.

M. Volhard a constaté qu'il est bien préférable d'opérer en solution aqueuse avec de l'oxyde de mercure précipité. Dans ces conditions, dès que la température n'est pas inférieure à 100°, la réaction commence immédiatement, et si l'on ajoute un excès

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VII, p. 100.
(2) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. II, p. 605.
(3) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VI, p. 1571.

d'oxyde métallique, il ne reste plus trace de soufre dans la liqueur. En opérant à froid avec de l'oxyde de mercure parfaitement lavé et dans une liqueur incomplétement saturée d'urée, on n'obtient, pour ainsi dire, que de la cyanamide. L'oxyde rouge de mercure agit plus lentement.

L'extraction de la cyanamide de sa solution aqueuse présente quelques difficultés qui ont été signalées par M. Baumann. D'après M. Volhard, l'éther agité avec la liqueur n'enlève à celle-ci qu'une petite quantité du produit organique, et le mélange s'émulsionne. Il en est de même si l'on sature l'eau d'une substance augmentant sa densité, mais insoluble dans l'éther, le sulfate de soude par exemple. Il est préférable d'évaporer aussi rapidement que possible au bain-marie la liqueur aqueuse jusqu'à ce que le résidu se solidifie par le refroidissement; dans ces conditions il ne se forme que peu de dicyanamide : le résidu traité par l'éther sec abandonne à ce véhicule la cyanamide, qu'on isole ensuite par évaporation. On obtient ainsi, avec 30 grammes d'urée sulfurée, de 8 à 10 grammes de cyanamide au lieu de 16 indiqués par la théorie.

L'oxyde ne doit être ajouté qu'à l'état de bouillie aqueuse, de plus un excès doit être soigneusement évité. On reconnaît d'ailleurs qu'une nouvelle portion cesse d'agir lorsque la coloration noire du sulfure de mercure se teinte de brun; il est préférable encore de plonger dans le mélange un petit morceau de papier à filtrer blanc, à la surface duquel le sulfure se dépose et qui s'imbibe sur une certaine longueur de la solution claire : celle-ci noircit par le nitrate d'argent ammoniacal tant qu'elle contient de l'urée sulfurée.

Nouvelle synthèse de l'acide succinique; par M. A. Steiner (1). — Dans le but de préparer de l'acide malonique, l'auteur a chauffé vers 130° un mélange d'éther chloroxycarbonique, d'acide bromacétique et d'argent en poussière. A cette température l'éther chloroxycarbonique est décomposé par la chaleur sans entrer en réaction, il donne de l'éther chlorhydrique et de l'acide carbonique; mais en même temps

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VII, p. 184.

lez deux autres corps mis en présence réagissent l'un sur l'autre et forment de l'acide succinique qu'on purifie par cristallisation dans l'eau. La réaction est la suivante :

$$2C^4H^3BrO^4 + 2Ag = C^8H^6O^8 + 2AgBr.$$

Ac. bromacétique. Ac. succinique.

Purification du phénanthrène; par M. Ernstschmidt (1). — L'auteur propose, pour purifier la phénanthrène, d'utiliser la propriété que possède ce carbure de n'être pas attaqué par l'acide azotique.

Si l'on dissout du phénanthrène impur, mélangé surtout d'anthracène, dans de l'alcool à 80°, puis qu'on ajoute au mélange une quantité d'acide azotique équivalente à celle du carbure et qu'on porte à l'ébullition pendant quelque temps, tout l'anthracène est oxydé et se transforme en anthraquinone et en dérivés nitrés qui se déposent sous forme d'un dépôt résineux, dès que la liqueur commence à se refroidir. Par refroidissement complet, le phénanthrène se sépare en une masse cristalline qui solidifie la liqueur. Une seconde cristallisation dans l'alcool après essorage donne le carbure tout à fait pur, fusible entre 98 et 99°.

Sur l'acide oxy-acrylique; par M. A. Pinner (2). — Il y a quelque temps MM. Pinner et Bischoff (3), en faisant digérer un mélange d'hydrate de chloral et d'acide cyanhydrique concentré, ont obtenu du cyanhydrate de chloral $C^4HCl^3O^2$, C^2AzH, lequel, chauffé longtemps avec de l'acide chlorhydrique, s'est transformé en un composé présentant la composition de l'acide lactique trichloré. M. Pinner a continué l'étude de ce dernier composé.

Dans le but de le transformer en dérivé monochloré, il a traité son éther éthylique, composé facilement cristallisable, par le zinc et l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique. Dès que l'action est commencée, une odeur particulière se fait sentir et bientôt il se précipite un liquide huileux qu'on sépare complétement en ajoutant de l'eau. Le produit ainsi obtenu ne

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VII, p. 205.
(2) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VII, p. 250.
(3) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. V, p. 208.

présente pas la composition de l'éther lactique monochloré, comme l'auteur l'avait espéré, mais celle de l'éther acrylique monochloré : il n'y a donc pas eu seulement substitution de 2 équivalents de chlore à 2 équivalents d'hydrogène dans l'acide $C^6H^8Cl^2O^6$ et formation de $C^6H^8ClO^6$, mais en même temps séparation des éléments d'une molécule d'eau, l'acide $C^6H^8ClO^4$ prenant naissance. Ce dernier composé serait identique ou isomérique avec l'acide acrylique monochloré.

Quoi qu'il en soit, on obtient comme il vient d'être dit l'éther éthylique de cet acide. C'est un liquide mobile, bouillant à 145°, doué d'une odeur rappelant celle des composés de la série allylique; ses vapeurs irritent la gorge et les yeux.

Cet éther peut facilement être saponifié par les oxydes métalliques, notamment par la baryte; il donne alors de l'alcool et de l'acide acrylique chloré; mais ce dernier est lui-même attaqué par l'alcali en excès, il perd son chlore et fixe 2 équivalents d'oxygène par une réaction d'oxydation souvent appliquée en chimie organique :

$$C^6H^3ClO^4 + 2BaO.HO = BaCl + \underset{\text{Oxyacrylate de baryte.}}{C^6H^3BaO^6} + H^2O^2.$$

Cet acide oxy-acrylique, que l'auteur désigne sous le nom d'acide *acryllactique*, peut être obtenu à l'état de liberté en décomposant par l'acide sulfurique employé en quantité convenable le sel de baryte dont nous venons de parler. Il est sirupeux.

L'éther de l'acide acrylique chloré traité à l'ébullition par l'ammoniaque alcoolique donne du chlorhydrate d'ammoniaque et un composé cristallin correspondant à la formule $C^6AzH^5O^4$.

L'auteur s'occupe de préparer les dérivés correspondants du chloral crotonique.

Action de l'hydrogène sur l'acétylène et l'éthylène en présence du noir de platine; par M. P. DE WILDE (1). — M. Berthelot a fait connaître un certain nombre de méthodes permettant de combiner l'hydrogène à l'acétylène et à l'éthylène. M. de Wilde vient augmenter ce nombre en faisant connaître plusieurs expériences intéressantes.

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VII, p. 352.

Dans un tube à gaz gradué rempli d'hydrogène on introduit un pinceau de fils de platine recouverts de noir, puis au moyen de deux tubes convenablement disposés, on fait passer dans l'appareil un courant d'hydrogène pur et sec que l'on maintient pendant plusieurs heures pour dépouiller le noir de platine de l'humidité, de l'azote et de l'oxygène qu'il avait condensés. Chassant alors du tube une portion de l'hydrogène, on remplace ensuite ce gaz par un volume connu d'acétylène pur, après avoir déterminé par une lecture le volume d'hydrogène resté. La combinaison des deux gaz s'effectue rapidement dans ces conditions, et si on a employé 2 volumes d'acétylène et 4 volumes d'hydrogène, on obtient bientôt 2 volumes seulement d'un gaz inodore, ne renfermant pas d'acétylène, non absorbable par le brome ou l'acide sulfurique fumant. Un point remarquable est que dans cette réaction il se forme, non pas le premier terme d'hydrogénation, l'éthylène

$$C^4H^2 + H^2 = C^4H^4,$$

mais le terme *ultime*, l'hydrure d'éthylène C^4H^6 : l'hydrogénation est donc poussée jusqu'à la dernière limite, jusqu'à saturation. Bien plus, lorsqu'on emploie l'hydrogène en défaut, c'est encore de l'hydrure d'éthylène qui prend naissance, tandis que de l'acétylène reste libre.

Dans les mêmes conditions l'éthylène lui-même, comme l'acétylène, se combine à l'hydrogène libre pour former de l'hydrure d'éthylène. Toutefois la réaction s'effectue plus lentement qu'avec l'acétylène.

Réaction des sels de césium; par M. R. GAUDEFFROY (1). — Si on verse dans de l'acide chlorhydrique concentré une solution peu étendue d'un sel de césium et de perchlorure d'antimoine, il se produit immédiatement un précipité blanc cristallin qu'un excès d'acide chlorhydrique ne dissout pas. Les solutions des sels de tous les autres oxydes alcalins ne produisent aucun précipité dans les mêmes conditions.

Ce précipité peut être recueilli et lavé avec de l'acide chlorhydrique concentré, mais le même acide étendu le dissout en

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VII, p. 375.

formant une liqueur qui donne par évaporation des cristaux très-nets, limpides appartenant au système hexagonal, susceptibles de purification par plusieurs cristallisations. Ces cristaux ont une composition que représente la formule $SbCl^3CsCl$. L'action de la chaleur et celle de l'eau les détruisent.

MM. Charples et Stolba ont indiqué pour les sels de césium une réaction analogue donnée par le chlorure d'étain, mais il est à observer que le rubidium donne aussi avec le chlorure d'étain, dans ces conditions, un précipité fort peu soluble dans les acides concentrés et susceptible par conséquent d'entraîner des confusions.

L'auteur pense que cette réaction pourrait être utilisée à extraire le césium des mélanges salins.

Sur la guanovulite, substance trouvée dans des œufs, dans le guano du Pérou; par M. F. Wibel (1). — On trouve assez fréquemment dans le guano du Pérou des œufs des oiseaux desquels ce guano provient. Dans plusieurs œufs de cette origine, M. Wibel a observé la présence d'une matière parfaitement cristallisée qui remplissait complétement les coquilles. Cette matière est un sulfate de potasse et d'ammoniaque. Elle perd de l'ammoniaque et de l'eau sous l'action de la chaleur. Sa composition correspond à la formule $(AzH^3)^2S^2H^2O^8 + 2S^2K^2O^8 + 3S^2KHO^8 + H^2O^2$.

Cette soi-disant espèce minérale pourrait bien n'être qu'un mélange.

Action de l'oxyde de plomb sur le phénol à une température élevée; production de l'oxyde de diphénylène; par MM. A. Behr et Van Dorp (2).—**Même sujet**; par M. C. Grœbe (3). — Si on distille un mélange de phénol et d'oxyde de plomb, le phénol distille d'abord et il reste ensuite une combinaison de phénol et d'oxyde de plomb. Cette dernière soumise à l'action d'une température plus élevée donne à

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VII, p. 392.
(2) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VII, p. 398.
(3) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VII, p. 396.

la distillation différents produits parmi lesquels dominent le phénol et l'oxyde de diphénylène. On obtient le même résultat en faisant tomber peu à peu du phénol sur de l'oxyde de plomb suffisamment chauffé.

L'oxyde de diphénylène avait été obtenu déjà antérieurement par M. Hoffmeister en distillant de l'éther phénylphosphorique avec de la chaux.

Un autre corps cristallisé fusible à 174° accompagne en petite quantité le précédent; il est insoluble dans les alcalis, soluble dans la benzine et l'alcool. Il correspondrait à la formule $C^{26}H^8O^4$.

Sur une préparation simple de l'acide crotonique; par MM. C HELL et E. LAUBER (1). — Si on ajoute goutte à goutte de l'éther monobromo-butyrique bouillant à 172°, obtenu en faisant agir le brome sur l'acide butyrique de fermentation, à une solution tiède de potasse dans l'alcool absolu, le mélange s'échauffe jusqu'à entrer en ébullition, et pour terminer la réaction il suffit de chauffer ensuite pendant quelques instants jusqu'à ce qu'il ne se dépose plus de bromure de potassium. Dans la liqueur alcoolique alcaline on précipite la potasse en excès par un courant d'acide carbonique et on filtre pour séparer le carbonate et le bromure alcalins. En distillant la liqueur, acidulant le résidu par l'acide sulfurique en excès et distillant, on obtient de l'acide crotonique impur. Il suffit pour purifier celui-ci de le transformer en sel de soude, de le traiter de nouveau par un excès d'acide sulfurique, et d'agiter le mélange avec de l'éther qui ne dissout que de l'acide crotonique. On isole ce dernier et on le soumet à la distillation fractionnée. La plus grande partie du produit passe entre 180° et 182°; c'est de l'acide pur qui cristallise par le refroidissement.

La réaction produite est la suivante, l'éther bromo-butyrique étant préalablement saponifié par la potasse :

$$C^8H^7BrO^4 + 2KO,HO = C^8H^7KO^6 + KBr + H^2O^2.$$

E. JUNGFLEISCH.

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VII, p. 560.

TABLE ALPHABÉTIQUE

DES AUTEURS CITÉS DANS LES TOMES XIX ET XX

DU

JOURNAL DE PHARMACIE ET DE CHIMIE.

A

B

C

H

J

K

L

N

O

P

U

V

W

TABLE ALPHABÉTIQUE

DES MATIÈRES CONTENUES DANS LES TOMES XIX ET XX

DU

JOURNAL DE PHARMACIE ET DE CHIMIE.

A

B

C

D

E

Q

R

Le Gérant : GEORGES MASSON.

2635 Paris. — Imprimerie Arnous de Rivière et Ce, rue Racine, 26.